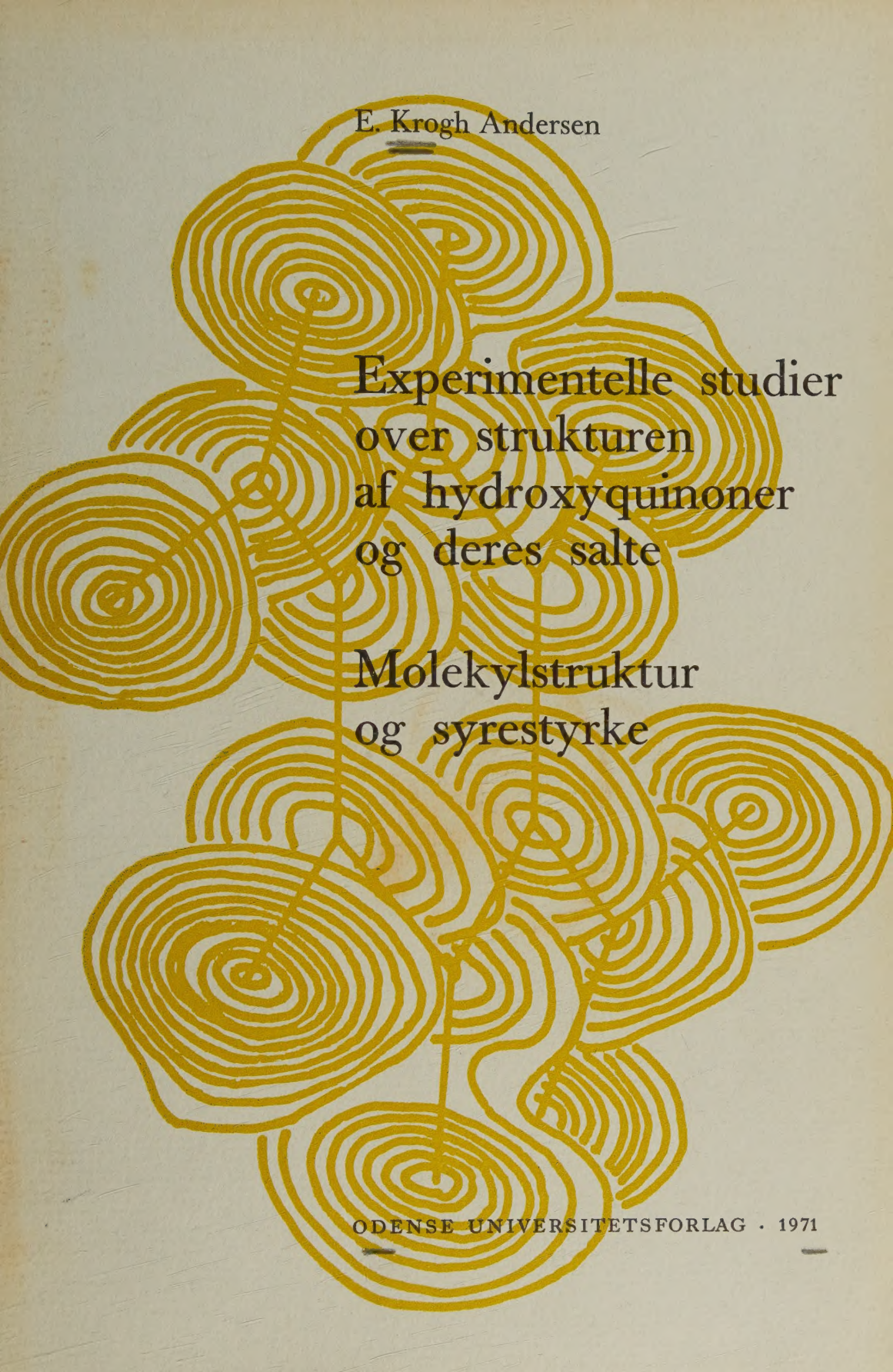




E. Krogh Andersen

Experimentelle studier
over strukturen
af hydroxyquinoner
og deres salte

Molekylstruktur
og syrestyrke

ODENSE UNIVERSITETSFORLAG · 1971

Forsvaret finder sted tirsdag den 18. maj kl. 14.00 prc. i Odense Teknikums fest-
sal, Niels Bohrs Alle.

Experimentelle studier
over strukturen
af hydroxyquinoner
og deres salte

Molekylstruktur
og syrestyrke



E. Krogh Andersen

Experimentelle studier
over strukturen
af hydroxyquinoner
og deres salte

Molekylstruktur
og syrestyrke

Denne afhandling er af det natur- og lægevidenskabelige
fakultetsråd ved Odense Universitet antaget til offentligt
at forsvares for den filosofiske doktorgrad.

Odense Universitet, den 18. jan. 1971.

Bent Harvald

h. a. dec.



ISBN 87 7492 025 1

ODENSE UNIVERSITETSFORLAG

1971

FYNS STIFTSBOGTRYKKERI

Indholdsfortegnelse

1. INDLEDNING.....	9
2. FREMSTILLING OG KEMISKE EGENSKABER AF NOGLE HYDROXYBENZOQUINONER	13
2.1 Indledning.....	13
2.2 Fremstilling og egenskaber af nitranilsyre og cyananilsyre.....	13
2.3 Fremstilling og egenskaber af chloranilsyre og fluoranilsyre.....	16
3. FREMSTILLING SAMT NOGLE FYSISKE OG KEMISKE EGENSKABER AF ET YDERLIGERE ANTAL HYDROXYCARBONYLFORBINDELSER.....	19
4. STRUKTUREN AF NOGLE HYDROXYCARBONYLFORBINDELSER.....	25
4.1 Indledning.....	25
4.2 Strukturen af ascorbinsyre.....	26
4.3 Strukturen af to tetronsyrer.....	27
4.4 Strukturen af dialursyre.....	29
4.5 Strukturen af tetrahydroxy-p-benzoquinon.....	30
4.6 Strukturen af chloranilsyre og fluoranilsyre.....	30
5. STRUKTUREN AF SALTE AF HYDROXYCARBONYLFORBINDELSER.....	35
5.1 Indledning.....	35
5.2 Strukturen af croconation.....	36
5.3 Strukturen af det normale salt af tetrahydroxy-p-benzoquinon...	37
5.4 Strukturen af squaration.....	37
5.5 Strukturen af kaliumsaltet af 2,5 dihydroxy-p-benzoquinon.....	38
5.6 Strukturen af ascorbination.....	40
5.7 Strukturen af nitranilation og cyananilation.....	40
5.8 Strukturen af chloranilation.....	43
6. KRYSTALSTRUKTURER HVORI DER FOREKOMMER HYDRONIUMIONER.....	45
6.1 Indledning.....	45
6.2 Hydroniumnitrat.....	45
6.3 Nyere undersøgelser over hydroniumionens struktur.....	47

7. SYRESTYRKE, SYREKONSTITUTION OG MOLEKYLSTRUKTUR	53
7.1 Indledning	53
7.2 Mål for syrestyrke	53
7.3 Kvalitative regler for uorganiske syrers styrke.....	54
7.4 Carboxylsyrers styrke.....	56
7.5 Andre organiske syrers styrke.....	60
APP. 1.1 Hydroniumnitraniat (nitraniisyre hexahydrat).....	71
APP. 1.2 Strukturbestemmelse af hydroniumcyananiat (cyananiisyre hexahydrat).....	73
APP. 1.3 Strukturbestemmelse af fluoraniisyre.....	76
APP. 1.4 Genbestemmelse af strukturen af kalium-o-nitrophenolat hemihydrat.....	79
APP. 1.5 Genbestemmelse af strukturen af α -methylnitronsyre.....	82
APP. 2 Bestemmelse af gitterkonstanter for de strukturbestemte hydroxy- quinoner og deres salte.....	88
RESUMÉ.....	109
LITTERATURFORTEGNELSE.....	111

Forord

De experimentelle undersøgelser, der ligger til grund for den efterfølgende afhandling, er udført på Landbohøjskolens kemiske Laboratorium, på Københavns Universitets mineralogiske Museum og på Odense Universitets kemiske Laboratorium. Mine arbejdskammerater ved disse institutioner takker jeg for hjælpsomhed og for det gode eksempel, de har vist mig.

Jacob Danielsen ved Aarhus Universitets kemiske Institut har stillet mange regnemaskineprogrammer til min rådighed, og Kenneth John Watson ved Københavns Universitets kemiske Institut har bistået mig ved løsningen af strukturen af fluoranilsyre. Jeg takker for beredvillig hjælp.

Jørgen Villadsen og Erik Sverre Leonardsen takkes på det varmeste for talrige diskussioner specielt om pulverindexeringer og identifikation af stoffer ved Røntgendiffraction.

I stor gæld såvel menneskeligt som fagligt står jeg til Aksel Tovborg Jensen og Christian Knakkegaard Møller. Den interesse, hvormed de har fulgt mit arbejde, har været til stor hjælp og opmuntring.

Carlsbergfondet har på forskellig vis ydet mig støtte: Først ved at give regnetid på den ved Københavns Observatorium opstillede elektronregnemaskine, siden ved at stille et Weissenberggoniometer og et fotometer til min disposition, og senest gennem bevillinger til aflønning af videnskabelig medhjælp.

En helt særlig tak skylder jeg Inger Grete Krogh Andersen, der i al den tid arbejdet har stået på har levet med i de skuffelser og glæder arbejdet har givet. Inger Grete har tillige hjulpet mig med regnearbejde og tegnearbejde.

Odense, den 1. februar 1971.

Erik Krogh Andersen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

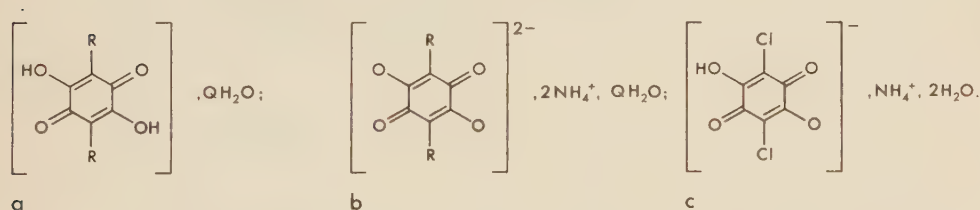
https://archive.org/details/IA41546313_0010

1. Indledning

De strukturbestemmelser, jeg gennem den sidste halve snes år har udført på Landbohøjskolens kemiske Laboratorium, på Mineralogisk geologisk Institut og på Kemisk Institut ved Odense Universitet, er nu bragt så vidt til afslutning, at jeg har ønsket at give en mere samlet fremstilling af de resultater, der er nået, end publikation ad sædvanlige kanaler rummer mulighed for.

For de stoffer, jeg har undersøgt, er der i tab. 1-1 givet de vigtigste krystallografiske data og tillige hvilken type experimentelt materiale, der indgik i strukturbestemmelsen. For de første fem stoffer i tab. 1-1 er strukturbestemmelserne beskrevet i afhandlinger i Acta Crystallographica (Andersen (1967) i det følgende refereret som A I – A V). For de øvrige stoffer vil strukturbestemmelserne – i det omfang de foreligger nu – blive beskrevet i Appendix 1.

Stofferne har følgende almindelige formler:



Chloranilsyre R = Cl, Q = 0 i formel a,

Chloranilsyre dihydrat R = Cl, Q = 2 i formel a,

Ammoniumchloranilat monohydrat R = Cl, Q = 1 i formel b,

Ammoniumnitranilat R = NO₂, Q = 0 i formel b,

Hydroniumnitranilat R = NO₂, Q = 6 i formel a,

Hydroniumcyanilat R = CN, Q = 6 i formel a,

Fluoranilsyre R = F, Q = 0 i formel a,

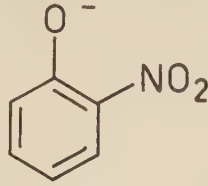
Ammoniumhydrogenchloranilat dihydrat formel c.

Tab 1-1. Krystallografiske data for de undersøgte stoffer.

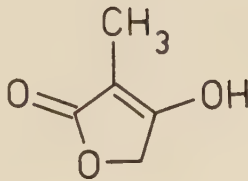
Stof	Krystal-system	Gitterkonstanter			vinkel	Massefylde g cm ⁻³		Data brugt ved strukturbestemmelse (ref)
		a	b	c		obs.	calc.	
Chloranilsyre	monokline	10,025	5,544	7,566	$\beta = 122,9$	1,957	1,963	visuelt bedømte fotografiske (A I)
Chloranilsyre dihydrat	monokline	8,617	10,386	5,203	$\beta = 104,8$	1,800	1,806	- - - (A II)
Ammoniumchloranilat monohydrat	monokline	16,988	4,780	14,101	$\beta = 118,01$	1,718	1,718	- - - (A III)
Ammoniumnitranilat	trikline	4,712	7,000	7,847	$\alpha = 111,14$ $\beta = 93,45$ $\gamma = 102,24$	1,877	1,880	- - - (A IV)
Hydroniumnitranilat	monokline	3,657	19,399	9,184	$\beta = 94,28$	1,729	1,731	diffractionmeterdata (App. 1.1)
Hydroniumcyananilat	monokline	3,567	19,961	8,927	$\beta = 92,51$	1,554	1,563	visuelle data for 1 projektion, 3D diffractionmeterdata (App. 1.2)
Fluoranilsyre	monokline	8,690	5,717	7,356	$\beta = 120,54$	1,871	1,857	diffractionmeterdata (App. 1.3)
Kalium-o-nitrophenolat hemihydrat	monokline	24,73	5,21	11,96	$\beta = 105,15$	1,660	1,664	forfining af Richards (1961) strukturbestemmelse med nye diffractionmeterdata (App. 1.4)
Ammoniumhydrotrogenchloranilat dihydrat	monokline	9,599	16,182	6,685	$\beta = 98,05$	1,707	1,693	ingen strukturbestemmelse (afsnit 2.3 og App. 2)
Squarinsyre	tetragonale	6,137	6,137	5,275		1,907	1,907	ingen strukturbestemmelse (afsnit 3.1 og App. 2)
α -methylenetronsyre	monokline	3,998	21,577	6,287	$\beta = 107,32$	1,449	1,464	3D diffractionmeterdata er indsamlet (afsnit 4.3 og App. 1.5)

Løvrigt:

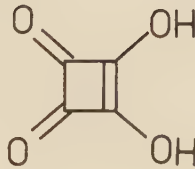
Kalium-o-nitrophenolat hemihydrat med formeln



α -methyلتetronsyre med formeln



og squarinsyre med formelen

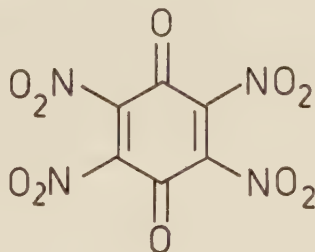


2. Fremstilling og kemiske egenskaber af nogle hydroxybenzoquinoner

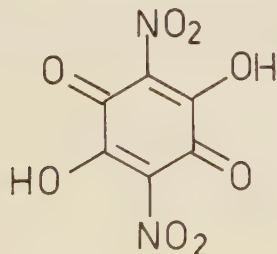
2.1 Indledning. Det har ikke været tanken at komme ind på alle siderne af hydroxyquinonernes kemi i dette afsnit, til eksempel vil et så betydningsfuldt aspekt som redoxegenskaber slet ikke blive berørt. Det har blot været hensigten at præsentere de stoffer, jeg har undersøgt strukturen af. Udvælgelsen af stofferne er sket under hensyn til tre krav: at molekylstørrelsen skulle være beskeden, at der ikke i stoffet indgik atomer med højt atomnummer, og at stoffet skulle være en forholdsvis stærk syre.

Læsere, der er interesseret i et bredere udsyn over hydroxyquinoner, kan henvises til en bog af R.H. Thomson (1957) „Naturally occurring Quinones“.

2.2 Fremstilling og egenskaber af nitranilsyre og cyananilsyre. Nitranilsyre blev først fremstillet af Nietzki (1878). Det skete ved at lede N_2O_3 (salpetrigsæuregas aus arseniger säure und salpetersäure) i en afkølet etheropløsning af hydroquinon. Nietzki skriver i sin første afhandling om emnet, at der næppe er tvivl om, at der først dannes nitranil



der så senere ved tilsætning af vand hydrolyseres til nitranilsyre.



Nietzki erkender stoffets stærke syrekarakter, og at det er et hydrat, men han bestemmer ikke vandindholdet. Smeltepunkt i lukket rør findes til 100°C . I en senere meddelelse gives en analyse af kaliumsaltet. Analysen stemmer godt overens med sammensætningen $\text{C}_6\text{O}_8\text{N}_2\text{K}_2$ (Nietzki (1882)). Meyer (1924) har beskrevet den fremstillingsmåde, jeg har benyttet. Meyer finder smeltepunktet til $86\text{--}87^{\circ}\text{C}$. Meyer finder som Nietzki, at stoffet er et hydrat, men bestemmer heller ikke hydratets sammensætning.

Efter Meyers metode er stoffet fremstillet som følger: 2 gram p-benzoquinon opløses i rygende salpetersyre ved stuetemperatur og henstår derefter ved -5°C . Efter et eller to døgn begynder der en udskillelse af et gult bundfald. Når mængden af bundfald ikke tiltager kendeligt (sædvanligvis efter to eller tre døgn), frafilteres på glasfilter ved sugning. Under denne filtrering holdes glasfilteret koldt af en natriumchlorid – is kuldeblanding, fordi nitranilsyren ret hurtigt dekomponerer, når den er i berøring med den vædske, hvorfra den er dannet, ved temperaturer over 0°C . Sugningen fortsættes, til bundfaldet og tilbagebleven vædske har konsistens som en stiv pasta. Denne skræbes hurtigt af filterskiven, opløses i den mindst mulige mængde vand af 30°C , tilsættes lige rumfang koncentreret salpetersyre og henstår til udkrystallisation i en kuldeblanding. Krystallerne skilles fra moderluften ved filtrering på glasfilter og tørres ved stuetemperatur og 1 atm. tryk.

Fremstillet, omkrystalliseret og tørret på denne måde var smeltepunktet 86°C i god overensstemmelse med, hvad Meyer (1924) fandt ($86\text{--}87^{\circ}\text{C}$). Forsøg på at fremstille en 100° smeltende modifikation, som Nietzki (1878) fandt, var forgæves. Der blev forsøgt med omkrystallisation af 7,6, . . . 2 M salpetersyre ved temperaturer lidt under 0°C og med acetone ved stuetemperatur. De krystaller, der udskiltes ved disse forsøg, gav Røntgendiagrammer, der stemte overens med dem af krystaller omkrystalliseret af lige dele vand og koncentreret salpetersyre, og deres smeltepunkter var i området $85\text{--}86^{\circ}\text{C}$.

Stoffet viste sig at være et hexahydrat. De enhedscellemålinger, der er omtalt i A V, og den observerede vægtfylde giver en beregnet formelvægt på 337.8, hvilket er i god overensstemmelse med 338.2 for et syremolekyle og seks vandmolekyler. En elementæranalyse foretaget af mikroanalytiker hr. Preben Hansen gav en bekræftelse på, at stoffet er et hexahydrat. Resultatet af denne analyse er anført i tab. 2-1. Vægttabet ved tørring over fosforpentoxid i vakuumekssikkator var 32.3 % (± 0.2). For hexahydratet er det beregnede vandindhold 32.0 %. Ved fri henstand optager den tørrede nitranilsyre fugtighed fra luften, indtil hexahydratet er gendannet.

En enkelt titrering med natriumhydroxyd gav en ækvivalentvægt på 168.8. Dette var igen en bekræftelse på, at stoffet er et hexahydrat af nitranilsyre.

Tab. 2-1. Nitranilsyre hexahydrat. Elementæranalyse.

	% C	% H	% N
Fundet	21.4	4.42	7.92
Beregnet for hexahydrat	21.3	4.17	8.28

Ved fremstilling af nitranilsyre efter Meyers metode er udbyttet ringe. I tre på hinanden følgende præparationer var udbyttet 8.7 %, 16.6 % og 25.6 % af det teoretiske.

I afsnittene 5.7 og 6.3 vil det blive vist, at hexahydratet af nitranilsyre er et hydroniumsalt. Alle forsøg på at fremstille enkrystaller af vandfri nitranilsyre er mislykkedes. Et enkelt af forsøgene skal beskrives nøjere, fordi det belyser nogle egenskaber ved nitranilsyre.

Da det havde vist sig umuligt at opløse tør nitranilsyre i upolære opløsningsmidler, blev nogle polære opløsningsmidler prøvet. Dioxan syntes på et tidspunkt at give resultat. Nitranilsyre, der var tørret i 4 døgn over fosforpentoxid, blev opløst i dioxan, der var tørret med natrium. Ved inddampning skilte der gule nåleformede krystaller ud. Disse krystaller omdannedes på få minutter til matte gule pulvere, når de blev fjernet fra moderluden. Det er formodentlig en nitranilsyre-dioxan additionsforbindelse, der er skilt ud. Senere da opløsningen var inddampet til en mørkegul sirup, skilte der andre krystaller ud. Disse, der holdt sig i mange døgn, blev anvendt til Røntgenoptagelser. Krystallerne tilhører det monokline krystalsystem. Rumgruppen er $P 2_1/a$. Den observerede massefylde er 1.66 g cm^{-3} . Enhedscellen har følgende dimensioner $a = 11.3$, $b = 11.6$, $c = 9.3 \text{ Å}$, $\beta = 91^\circ$. Med disse data og en antagelse af 4 enheder i enhedscellen er formelvægten beregnet til 308. Dette er i rimelig overensstemmelse med en formelenhed på 1 nitranilsyremolekyle og 1 dioxanmolekyle, der giver en formelvægt på 318. Der er ikke gjort yderligere forsøg på at karakterisere stoffet.

Kurt Wallenfels fra Freiburgs Universitet har overladt mig en lille prøve af natriumsaltet af *cyananilsyre*. Dette salt er fremstillet ved kogning af 2,5-dicyan-3,6-dibrombenzoquinon med 2 M natriumhydroxid (Wallenfels, Bachmann, Hofmann og Kern (1965)). De cyananilsyrekrystaller, der er anvendt ved strukturbestemmelsen (App. 1.2) er fremstillet udfra natriumsaltet som følger:

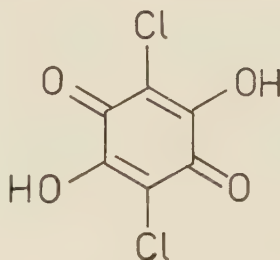
Til en mættet opløsning af natriumcyananilat ledes chlorbrinte. Herved skiller cyananilsyre ud i meget små, meget fladt nåleformede, lysegule krystaller. Krystallerne blev efter tørring i ekssikkator over fosforpentoxid opløst i ca. 100° varm nitrobenzen. Heraf udkrystalliserede gule prismatiske krystaller. Af en af disse krystaller blev der taget et oscillationsdiagram (omdrejningsakse 8.6 Å). Et Weissenbergdiagram taget umiddelbart efter viste næsten ingen reflekser. Krystallen var ødelagt. Det var hovedportionen også. Hvad krystallerne bestod af, er ikke undersøgt. Det, de bliver til, giver samme pulverdiagram som cyananilsyre udskilt af

saltsyreopløsninger. Efter henstand i en uge var der lange flade nåleformede krystaller i moderluden fra omkrystallisationen fra nitrobenzen. Disse krystaller gav samme pulverdiagram som cyananilsyre udskilt af saltsyreopløsninger. Krystaller fra denne præparation blev anvendt ved strukturbestemmelsen. De viste sig at være et hexahydrat (App. 1.2).

Syrestyrken af nitrilanlsyre er bestemt af Schwartzentbach og Suter (1941) ved en spektrofotometrisk metode. De har bestemt den molære extinction af nitrilanlsyre opløst i stødpudeopløsninger med pH værdier i et område fra „-8.0“ til 8.8 ved en bølgelængde (4700 Å), hvor hydrogennitrilanlationen har absorptionsmaximum. De derved bestemte styrkeeksponenter er $pK_1 = -3.0$ og $pK_2 = -0.5$.

Ved Schwartzentbachs og Suters metode har Wallenfels og Bachmann (1970) bestemt syrestyrken af cyananilsyre til $pK_1 = -3.83$ og $pK_2 = -0.48$.

2.3 Fremstilling og egenskaber af chloranilsyre og fluoranilsyre. Chloranilsyre har formelen:



Stoffet blev fremstillet efter en forskrift, der er angivet af Graebe (1891). Til en 80°C varm opløsning af 12 g kaliumhydroxid i 250 ml vand sættes 10 g chloranil (tetrachloro-p-benzoquinon). Reaktionsblandingen henstår i to timer. Herved dannes kaliumchloranilat, der skiller ud som monohydrat. Kaliumchloranilatet omkrystalliseres 1 gang af vand og opløses i kogende vand. Til den varme opløsning sættes overskud af koncentreret saltsyre, hvorved chloranilsyren skiller ud som dihydrat. Udbyttet ved denne fremstilling er 72% af det teoretiske. De udskilte krystaller, der er smukt røde nåle, filtreres fra og afvandes i eksikkator over silicagel. Den således tørrede chloranilsyre opløses i varmen i absolut alkohol, heraf skiller vandfri chloranilsyre ud som røde nåleformede krystaller ved afkøling.

Titreret med natriumhydroxid fandtes stoffet at have en molvægt på 210.2, i god overensstemmelse med 208.98 for chloranilsyre.

Ved ophedning forbliver chloranilsyre smukt rød, indtil temperaturen har nået 280-285°C. Ved denne temperatur bliver prøven mørk uden at smelte.

Dihydratet af chloranilsyre blev fremstillet af vandfri chloranilsyre ved at hensejtte en mættet vandig opløsning heraf til frivillig fordampning og udkrystallisation. De derved vundne krystaller havde ved tørring over fosforpentoxid eller i tørreskab ved 75°C et væggtab på $14.7 \pm 0.1\%$. Dette er i god overensstemmelse med det beregnede vandindhold i chloranilsyre dihydrat, som er 14.7%.

Ved ophedning smelter stoffet ikke, men bliver mørkfarvet ved 280°C.

Krystallerne er røde og prismeformede.

Ammoniumchloranilat monohydrat fremstilles ved at sætte ammoniakvand i overskud til en opløsning af chloranilsyre og lade denne opløsning henstå til frivillig fordampning. Herved udfælder monohydratet som mørk-rødviolette nåleformede krystaller. Den observerede massefylde af disse krystaller er 1.718 g cm^{-3} (± 0.002 max. afvigelse). Gør man den antagelse, at saltet er et monohydrat, findes en beregnet massefylde på 1.718 g cm^{-3} udfra de gitterkonstanter, der er anført i App. 2. Chloranilsyre danner et ammoniumsalt mere. Opløser man ækvimolære mængder af chloranilsyre og ammoniumchloranilat i den mindst mulige mængde kogende vand, så skiller der ved afkøling et surt salt ud. Ved titrering med natriumhydroxid findes en molvægt på 266, i rimelig overensstemmelse med at sammensætningen er *ammoniumhydrogenchloranilat dihydrat*. Vægttabet ved tørring af saltet over fosforpentoxid er 13.5 %. Den beregnede værdi er for dihydratet 13.7 %. En antagelse af, at det er dihydratet, der foreligger, fører sammen med de gitterkonstanter, der er beskrevet i App. 2, til en beregnet massefylde på 1.693 g cm^{-3} . Den observerede massefylde er $1.707 (\pm 0.006 \text{ max. afvigelse}) \text{ g cm}^{-3}$.

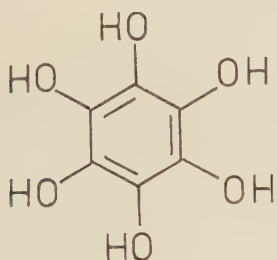
Fluoranilsyre kan fremstilles udfra fluoranil, der igen kan fremstilles ved halogenudveksling i chloranil. Dr. Wallenfels fra Freiburgs Universitet har stillet en lille mængde fluoranilsyre til min rådighed. Det er udfra denne portion, de krystaller, der er anvendt ved strukturbestemmelsen, er fremstillet. Fluoranil er fremstillet af Wallenfels og Draber (1957) som følger. Under forsøgsbetingelser, der skal overholdes meget nøje, ledes chloranildamp båret af kvælstofgas henover cæsiumfluorid. Herved dannes i hovedsagen trifluorchlorquinon og tetrafluorquinon. Reaktionsprodukterne adskilles ved reduktion til hydroquinoner og destillation. Efter tilbageoxydation af tetrafluorhydroquinon til fluoranil hydrolyseres denne med 2 M natriumhydroxydopløsning. Ved denne hydrolyse dannes dinatriumsaltet af fluoranilsyre (Wallenfels og Friedrich (1960)).

Syrestyrken af chloranilsyre er bestemt af Schwartzenbach og Suter (1941). De fundne styrkeeksponenter er $\text{pK}_1 = 0.58$ og $\text{pK}_2 = 3.18$. Fluoranilsyrens styrkeeksponenter er $\text{pK}_1 = 1.40$ og $\text{pK}_2 = 3.30$. Disse værdier er bestemt af Wallenfels og Friederich (1960).

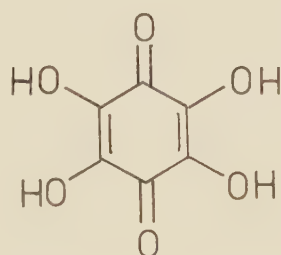
3. Fremstilling samt nogle fysiske og kemiske egenskaber af et yderligere antal hydroxycarbonylforbindelser

I en afhandling af Fatiadi, Isbell og Sager (1963) gives der en oversigt over cycliske hydroxyketoner, hvori der ved hvert kulstofatom er en carbonyl- eller en hydroxylgruppe. Da nogle af stofferne og deres salte er strukturbestemt (spektroskopisk eller Røntgendiffractometrisk), og da disse strukturbestemmelser vil blive inddraget i diskussionen af hydroxyquinonernes struktur, skal stoffernes fremstillingsmåde og deres kemiske egenskaber berøres her.

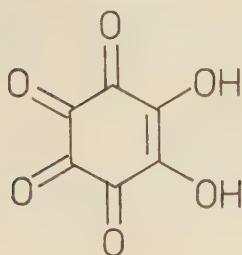
Stofferne er:



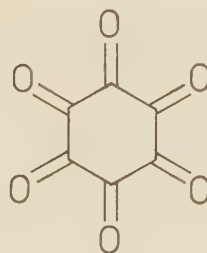
I. Hexahydroxybenzen



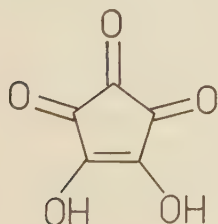
II. Tetrahydroxy-p-benzoquinon



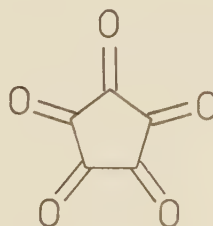
III. Rhodizonsyre



IV. Triquinoyl octahydrat

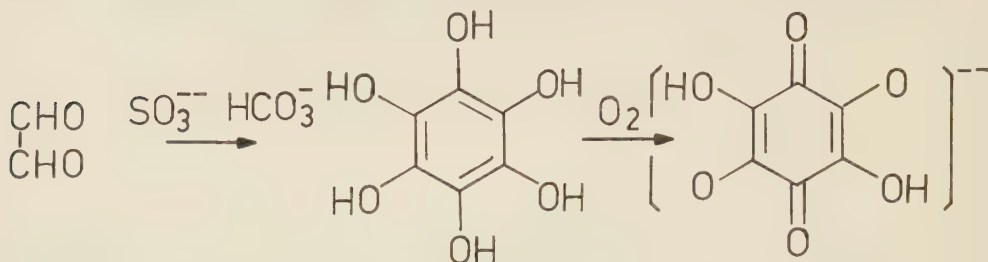


V. Croconsyre



VI. Leuconsyre pentahydrat

Nøglesubstansen ved fremstilling af disse stoffer er tetrahydroxy-p-benzoquinon (formel II). Dette fremstilles ved kondensation af glyoxal under tilstedeværelse af sulfid og hydrogencarbonat og følgende oxidation med atmosfærisk luft.



Dannelsen af hexahydroxybenzen som mellemprodukt er en antagelse. Ved syntesen dannes dinatriumsaltet af II. Omdannelsen til II sker ved opløsning i varm 2.5 M saltsyre, hvoraf tetrahydroxy-p-benzoquinon skiller ud ved afkøling. Stoffet danner sorte, glinsende krystaller.

Ud fra tetrahydroxy-p-benzoquinon dannes de øvrige stoffer I $\rightarrow$ VI efter reaktionsskemaerne i fig. 3-1.

Alle disse stoffer er strukturkemisk interessante. Desværre er for få af dem undersøgt. Min væsentligste interesse for hexahydroxybenzen ville ligge i at bestemme C - O afstande og i at undersøge, om der er tendens til, at C - O retningerne ikke er radiale. I phloroglucinol (Maartman-Moe (1965)) og i phenol (Pedersen, Larsen og Nygaard (1968)) danner C - O retningerne vinkler med de radiale retninger på et par grader. Styrkeeksponenten for hexahydroxybenzen er 9 (Preisler, Berger og Hill (1947)).

Tetrahydroxy-p-benzoquinon er strukturbestemt og noget vides om det normale kaliumsalts struktur. Syrestyrken er bestemt af Preisler, Berger og Hill (1947), $\text{pK}_1 = 4.8$, $\text{pK}_2 = 6.8$.

Rhodizonsyres og rhodizonaters struktur kendes ikke. Syrestyrken er bestemt af Schwartzenbach og Suter (1941) ($\text{pK}_1 = 3.15$, $\text{pK}_2 = 4.90$).

Der er ikke foretaget strukturbestemmelse af croconsyre, men strukturen af såvel sure som normale salte af denne syre kendes. Syrestyrken er bestemt af Carpeni (1938) ($\text{pK}_1 = 2.17$, $\text{pK}_2 = 4.0$).

Den strukturkemiske interesse for triquinoyl og leuconsyre ligger i bestemmelse af, om disse stoffer har den struktur, man sædvanligvis tillægger dem. Triquinoyl octahydrat kunne tænkes at være dodekahydroxycyclohexan dihydrat, og leuconsyre pentahydrat kunne tænkes at være dekahydroxycyclopentan. Der er på nuværende stadi kun lidt kemisk viden, der kan støtte en sådan antagelse for triquinoyls vedkommende. Lidt bedre er argumenterne for leuconsyre.

Stoffer med carbonylgrupper i nabostilling udviser som regel stor evne til at undergå disproportionering under dannelse af kuldioxid og reducerende forbindelser.

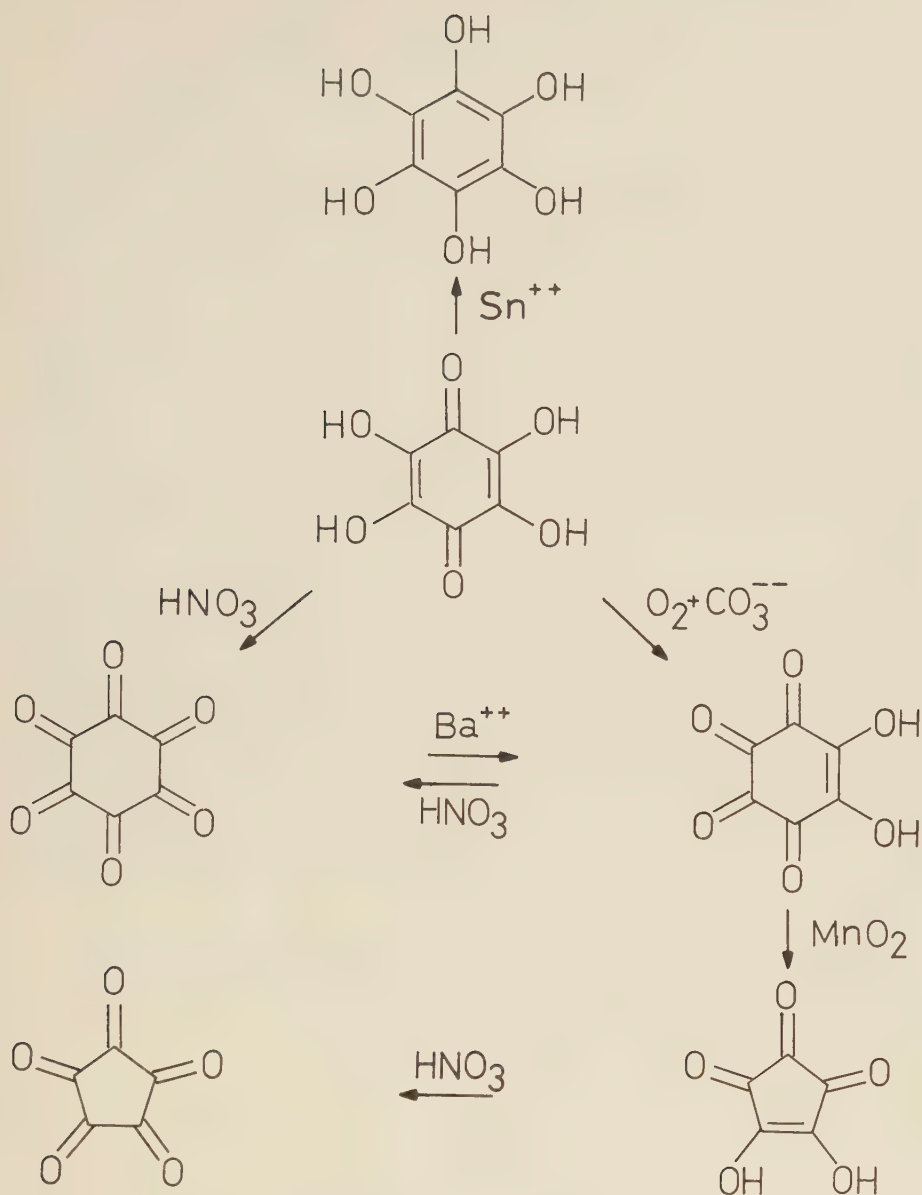
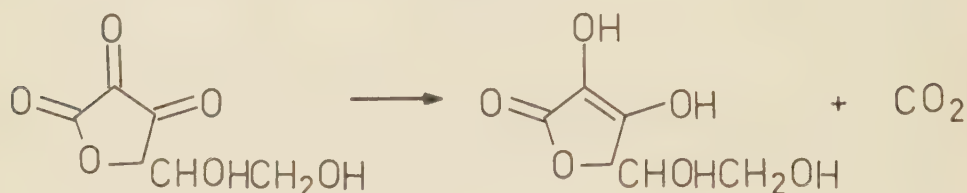


Fig. 3-1. Dannelse af hydroxycarbonylforbindelser udfra tetrahydroxy-p-benzoquinon

Dehydroascorbinsyre, der dannes ved oxidation af ascorbinsyre

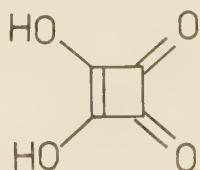


disproportioneres i opløsning til ascorbinsyre og kuldioxid.



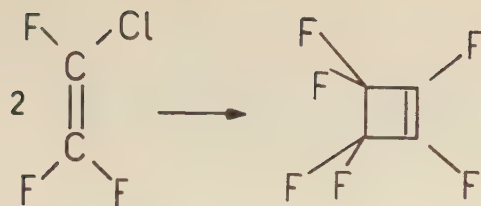
Rhodizonsyre giver ved kogning med 2 M saltsyre tetrahydroxy-p-benzoquinon og kuldioxid. Triquinoyl octahydrat giver ved kogning med 2 M saltsyre kuldioxid og tetrahydroxy-p-benzoquinon. Derimod forbliver leuconsyre praktisk taget uændret ved kogning med 2 M saltsyre. Dette kan skyldes, at stoffet er decahydroxycyclopentan. Person og Williams (1957) har undersøgt de infrarøde spektre af triquinoyl og leuconsyrehydraterne. De konkluderer „The examination of the spectra showed essentially no absorption in the region from 1500 to 2000 cm^{-1} , either for leuconic acid or for triquinoyl. Thus there can be no unhydrated $\text{C}=\text{O}$ groups in either compound“. Dette resultat er for triquinoyls vedkommende ikke ganske i overensstemmelse med et spektrum publiceret af Fatiadi, Isbell og Sager (1963). I dette er der tydeligt et bånd ved 1650 cm^{-1} .

I forbindelse med ovennævnte stoffer skal diketocyclobutendiol nævnes. Dette stof er først fremstillet af Cohen, Lacher og Park (1959)



(Stoffet kaldes på engelsk squaric acid, den tilsvarende anion squarate ion. På tysk kaldes det Quadratsäure. Jeg foreslår, at syren på dansk benævnes squarinsyre).

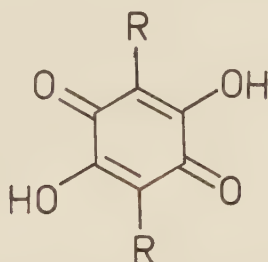
Squarinsyre fremstilles udfra chlortrifluorethylen, der dimeriseres ved afkløring med zink til perfluorocyclobuten.



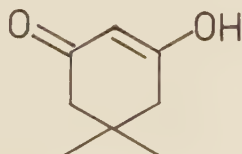
Perfluorocyclobuten omdannes med ethanol til 1,2-diethoxytetrafluorcyclobuten, der ved behandling med 50 % vandig svovlsyreopløsning næsten kvantitativt hydrolyseres til squarinsyre. Denne fremstillingsmåde er udarbejdet af Park, Cohen og Lacher (1962). Squarinsyre er en middelstærk syre, der findes i litteraturen flere angivelser af syrestyrken, den experimentelle metode hvorved syrestyrken er bestemt ses ingen steder angivet. Cohen, Lacher og Park (1959) angiver $\text{pK}_2 = 2.2$ og $\text{pK}_1 \sim 1$. Maahs og Hegenberg (1966) citerer disse værdier på trods af, at Park, Cohen og Lacher (1962) har korrigeret pK_2 til 3.0 (af titrerkurven fra en potentiometrisk titrering af squarinsyre aflæses pK_2 til 3.2). Maahs og Hegenberg giver iøvrigt en fortræffelig oversigt over squarinsyres fremstilling og kemiske egenskaber, herunder kompleksdannelse med første overgangsrækkes metaller i oxidations-trin II. West, Niu og Ito (1963) har vist, at behandling af squarinsyre med salpetersyre eller brom ved stuetemperatur omdanner det til oxalsyre og kuldioxid. Sker omsætningen med salpetersyre imidlertid ved 0°C fås noget, der svarer til tetrahydratet af cyclobutanetetraon. Dette er en reaktion, der er analog med rhodizonsyres omdannelse til triquinoyl octahydrat, og croconsyres omdannelse til leuconsyre. Stoffet er Røntgenstrukturbestemt af Bock (1968). Strukturbestemmelsen viser, at det er octahydroxycyclobutan.

4. Strukturen af nogle hydroxycarbonylforbindelser

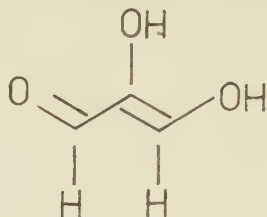
4.1 Indledning. Formålet med at undersøge hydroxybenzoquinoner har været at finde den nøjagtige struktur af systemet for en række R'er ($-\text{Cl}$, F , NO_2 , CN).



Molekylstrukturen af chloranilsyre ($\text{R} = \text{Cl}$) er bestemt både på den vandfri syre (A I) og på dihydratet (A II). Fluoranilsyre ($\text{R} = \text{F}$) strukturbestemmelsen er resumeret i App. 1.3. Af nitransyre og cyananilsyre har det kun været muligt at få enkrystaller af hexahydraterne (i afsnit 2.2 og App. 1.2 er resultater af afvanding af disse hydrater beskrevet), og disse stoffer har vist sig at være hydroniumsalte. Herved er der kommet til at mangle bestemmelser af hydroxyforbindelsernes struktur og blevet tilsvarende flere bestemmelser af saltenes struktur. Det har været overvejende at rette denne manglende balance i undersøgelsen op ved at inkludere undersøgelse af andre stoffer ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R} = \text{CH}_3$), men da der i litteraturen findes nogle undersøgelser af stoffer, der har lighedspunkter med hydroxyquinonerne har savnet af den information, der kunne nås ved yderligere strukturundersøgelse ikke været betydningsfuldt. En anden skævhed ved undersøgelsen har været, at alle de undersøgte stoffer bedømt ud fra klassiske valensformler har meget høj symmetri. Det kunne der kompenseres for ved at medtage dimedon, der næsten udelukkende

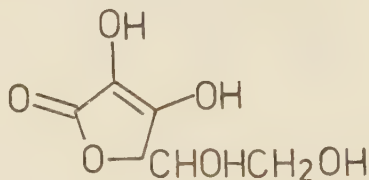


eksisterer på ovenstående enolform ($pK = 5.2$), og reduktion (sumformel $C_3H_4O_3$, $pK = 5$), der sandsynligvis har følgende konstitutionsformel.



En undersøgelse af disse stoffer ville også udenfor den sammenhæng, de drages ind i her, være af interesse.

4.2 Strukturen af ascorbinsyre. Strukturen af ascorbinsyre, der har følgende formel er bestemt af Hvorslev (1968). Vedrørende detaljer i dette betydningsfulde



arbejde henvises til Hvorslevs afhandling. Her skal kun den del af strukturen, afstanden mellem kulstof og oxygenatomerne, der har relation til syrestyrken, refereres. Konfigurationen omkring de tre øverste af kulstofatomerne er den samme som i hydroxyquinonerne. Det må antages, at det særlige arrangement af afvekslende enkelt- og dobbeltbindinger har betydning for ascorbinsyres syrestyrke. I fig. 4-1 er bindingslængderne i ascorbinsyre indtegnet. Det ses af figuren, at der er et bredt udvalg af C - O afstande, rækkende fra de længste, der kendes, 1.43 Å (typisk for rene alkohol C - OH afstande) til de korteste 1.22 Å (typisk for rene carbonyl C = O afstande). Dette er ydergrænserne, det er imidlertid de mellemliggende C - O afstande, der har betydning for syreegenskaberne. Ascorbinsyre er tosyret med $pK_1 = 4.04$ og $pK_2 = 11.34$ (Stability Constants (1964)). Af den undersøgelse Hvorslev (1969) har foretaget af ascorbinationen (refereret i 5.6) fremgår det, at den proton, der svarer til pK_1 , sidder ved O(3), det oxygenatom, der i syren har den korteste C - O afstand (1.326 Å). I afsnit 7.5 vil hydrogenascorbinationens struktur blive draget ind i en sammenhæng, der sandsynliggør, at protonen, der svarer til pK_2 , sidder ved den hydroxylgruppe, der har den næstkorteste afstand O(2) (1.361 Å).

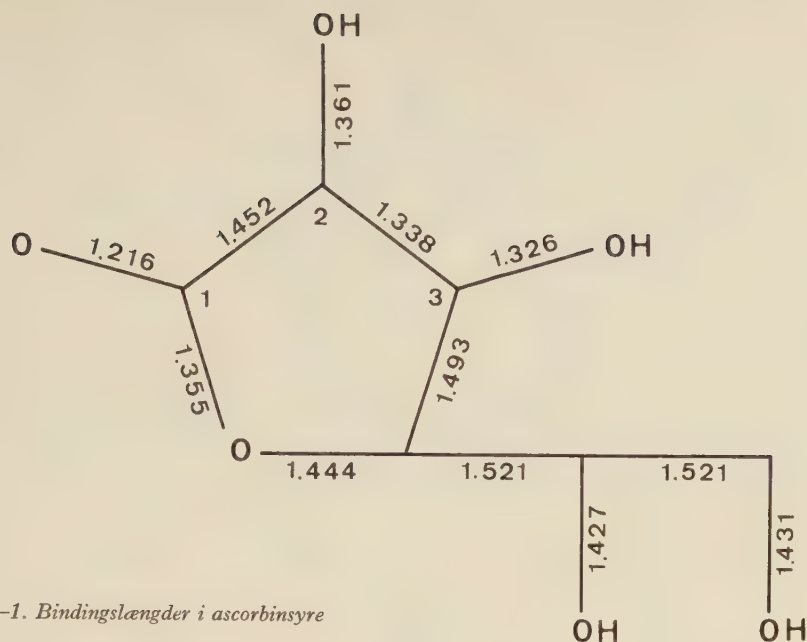
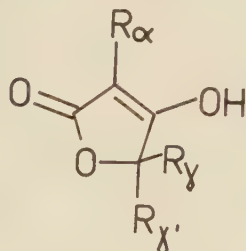


Fig. 4-1. Bindingslængder i ascorbinsyre

4.3 Strukturen af to tetronsyrer. Tetronsyrerne har følgende formel:



De har syrestyrker fra $pK = 1.68$ for α -nitrotetronsyre til $pK = 4.19$ for α -methyltetronsyre. MacDonald og Alleyne (1963) har bestemt strukturen af α -methyltetronsyre ($R\alpha = CH_3$ og $R\gamma' = R\gamma = H$ i ovenstående formel). Arbejdet er ikke særlig nøjagtigt (spredningen på bindingsafstande $0.02 \text{ \AA}$). Bindingslængderne indenfor molekylet er givet i fig. 4-2. Strukturen af α, γ -dimethyltetronsyre er undersøgt af Lawrence og MacDonald (1969). Bindingslængderne i dette molekyle er givet i fig. 4-3. Af forfatterens sammenfatning af de ret markante forskelle mellem denne struktur og strukturen af α -methyltetronsyre skal følgende refereres: $C(3) - C(4)$ afstandene er $1.59 \text{ \AA}$ og $1.52 \text{ \AA}$, $C(4) - O(2)$ afstandene er $1.24 \text{ \AA}$ og $1.30 \text{ \AA}$, og endelig er afstandene fra $C(1) - C(5)$ $1.57 \text{ \AA}$ og $1.52 \text{ \AA}$. Videre

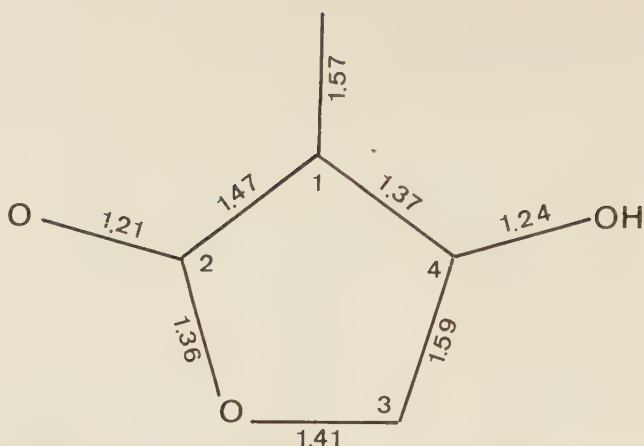


Fig. 4-2. Bindingslængder i α -methyلتetronsyre

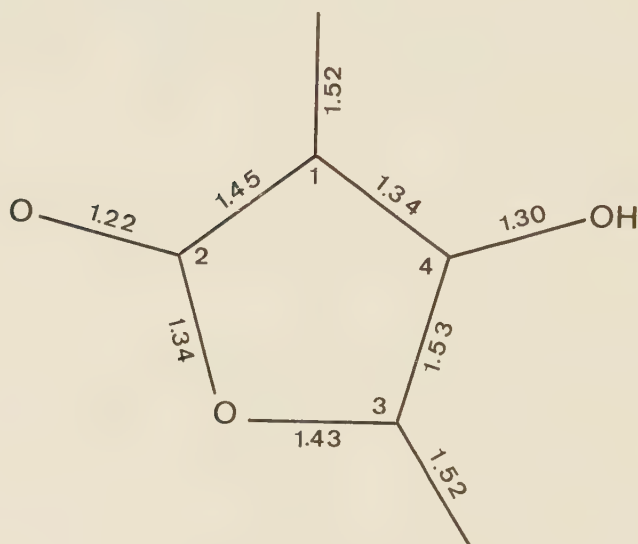
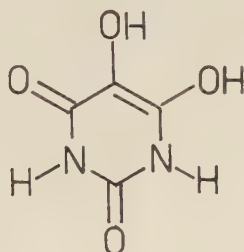


Fig. 4-3. Bindingslængder i α , γ -dimethyلتetronsyre

anføres, at „In view of the standard deviations obtained, these differences were not considered highly significant“. Forskellene er sikkert ikke betydningsfulde, men viser, at arbejderne må være meget unøjagtige. I begge afhandlinger meddeles, at krystalmaterialet var ringe (udviste tvillingdannelser).

Jeg har undersøgt α -methyلتetronsyre ved oscillations- og Weissenbergdiagrammer, på krystalmateriale fremstillet af Per M. Boll. Resultatet af en genbestemmelse af strukturen er meddelt i App. 1.5.

4.4 Strukturen af dialursyre. Dialursyre har følgende formel:



Det er en middelstærk syre med $pK = 2.83$ (Richardson og Cannan (1929)). Stoffet kan fremstilles ved reduktion af alloxan og skiller ud af vandige opløsninger

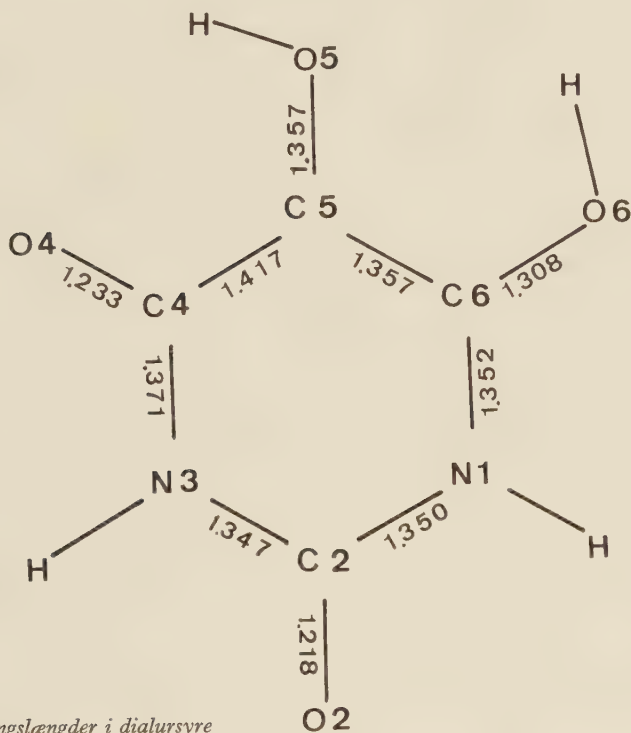


Fig. 4-4. Bindingslængder i dialursyre

som monohydrat. Bolton (1965) har bestemt krystalstrukturen af monohydratet. På fig. 4-4 er de intramolekylære afstande tegnet ind. Bolton har ikke anført vinklerne i sin afhandling, han anfører, at molekylet indenfor nøjagtigheden er plant.

4.5 Strukturen af tetrahydroxy-p-benzoquinon. Strukturen af tetrahydroxy-p-benzoquinon dihydrat (herefter THQ) er bestemt af Klug (1965). Rumgruppen for dette stof er $P 2_1/c$, og der er to formelenheder i enhedscellen. THQ molekylerne ligger på enhedscellens symmetricentre. Geometrien af THQ molekylerne er givet på fig. 4–5. Spredningen på de C – O og C – C afstande, der er opført på figuren er 0.004 til 0.005 Å. Det ses heraf, at ingen af de kemisk ækvivalente bindingslængder er forskellige. Molekylet er bemærkelsesværdigt plant, ingen af kulstof-

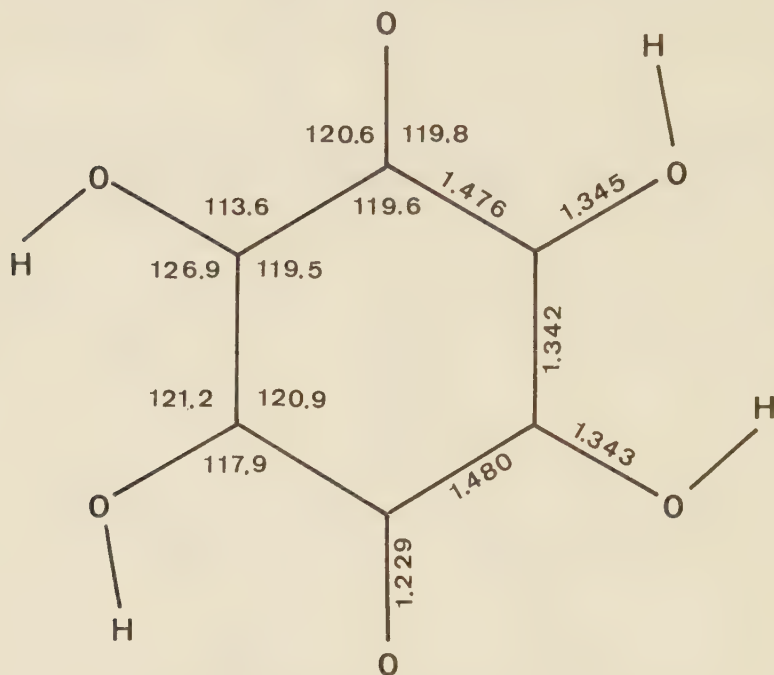


Fig. 4–5. Bindingslængder og vinkler i tetrahydroxybenzoquinon

og oxygenatomernes afstande til den bedste plan lagt gennem molekylet er større end 0.012 Å. Spredningen på de vinkler, der involverer kulstof og oxygenatomer, er 0.3°. Det vil sige, at der er betydelige forskelle i de vinkler, der involverer C – (OH) bindingerne. Især er de to C = C – (OH) vinkler ret forskellige. En antagelse af, at C – (OH) bindingerne er bøjet ca. 2° bort fra den retning, O – H bindingerne har, kan forklare alle forskelle. En bøjning af netop denne størrelse og retning findes hyppigt i phenoler (afsnit 3).

4.6 Strukturen af chloranilsyre og fluoranilsyre. Strukturen af chloranilsyremolekylet er beskrevet i A I og A II. Såvel den vandfri syre som dihydratet er undersøgt. Resultaterne af disse strukturundersøgelser er gentaget i tab. 4–1 og viser en god indbyrdes overensstemmelse.

Tab. 4-1. Intramolekylære afstande i Å og vinkler i grader i chloranilsyre og fluoranilsyre.

Bindinger og vinkler	Fra chloranilsyre (vandfri)	Fra chloranilsyre (dihydrat)	Fra fluoranilsyre
C(1) – halogen	1.717 (5)	1.720 (5)	1.362 (4)
C(1) – C(2)	1.445 (6)	1.446 (8)	1.456 (3)
C(2) – C(3)	1.501 (7)	1.512 (7)	1.499 (4)
C(1) = C(3)	1.346 (6)	1.345 (8)	1.341 (4)
C(2) = O(1)	1.222 (4)	1.220 (6)	1.215 (3)
C(3) – O(2)	1.322 (5)	1.317 (7)	1.329 (3)
O(2) – H	0.90	0.98	0.94
Halogen – C(1) – C(2)	117.9 (3)	117.1 (4)	115.9 (2)
Halogen – C(1) – C(3)	120.9 (4)	121.0 (4)	121.9 (2)
C(2) – C(1) – C(3)	121.2 (5)	122.0 (5)	122.2 (3)
C(1) – C(2) – O(1)	123.8 (4)	124.2 (4)	124.3 (3)
C(1) – C(2) – C(3)	117.9 (3)	118.2 (5)	117.5 (2)
C(3) – C(2) – O(1)	118.2 (4)	117.6 (5)	118.2 (2)
C(1) – C(3) – C(2)	120.6 (4)	119.8 (4)	120.3 (2)
C(2) – C(3) – O(2)	116.6 (4)	117.8 (5)	116.9 (2)
C(1) – C(3) – O(2)	122.7 (4)	122.4 (5)	122.8 (3)
C(3) – O(2) – H	114	106	115

Chloranilsyremolekylerne er ikke ganske plane, nogle atomer afviger 0.04 Å fra kulstofringens plan (spredningen på positionerne af atomerne er i middel 0.005 Å for alle retninger). Afvigelserne, der ikke er ens i den vandfri syre og i dihydratet, er givetvis ikke karakteristiske for chloranilsyremolekylet. Var dette tilfældet, ville en bedre overensstemmelse vedrørende planhed være at vente.

Strukturen af den vandfri syre blev bestemt først. Begrundelsen for også at undersøge dihydratet var de særlige forhold, der blev fundet ved C – C bindingerne. I stofferne p-benzoquinon, chloranil og tetrahydroxy-p-benzoquinon (Trotter (1960), Chu, Jeffrey & Sakurai (1962), Klug (1965)) findes der i kulstofringen to C – C bindinger med dobbeltbindingslængde og fire C – C bindinger med enkeltbindingslængde. De sidstnævnte fire bindinger er i de tre stoffer af samme længde (1.476 – 1.480 Å). I chloranilsyre er de fire enkeltbindinger fordelt på to par. Det ene par har længden 1.446 Å, det andet længden 1.506 Å.

Strukturbestemmelsen af fluoranilsyre er foretaget for at undersøge om den særlige ringstruktur, der findes i chloranilsyre, er et generelt træk i anilsyrernes struktur. I App. 1.3 er denne strukturundersøgelse resumeret. Resultaterne er givet i tab. 4-1 og fig. 4-6. Det ses, at overensstemmelsen mellem chloranilsyrebestemmelserne og fluoranilsyrebestemmelsen er god. I fluoranilsyremolekylet genfindes de forhold vedrørende C – C afstandene, der er beskrevet ovenfor. Endvidere ses der at være god overensstemmelse vedrørende C = O og C – (OH) afstandene. Tab. 4-2 indeholder talmateriale til bedømmelse af syremolekylernes planhed. Det ses,

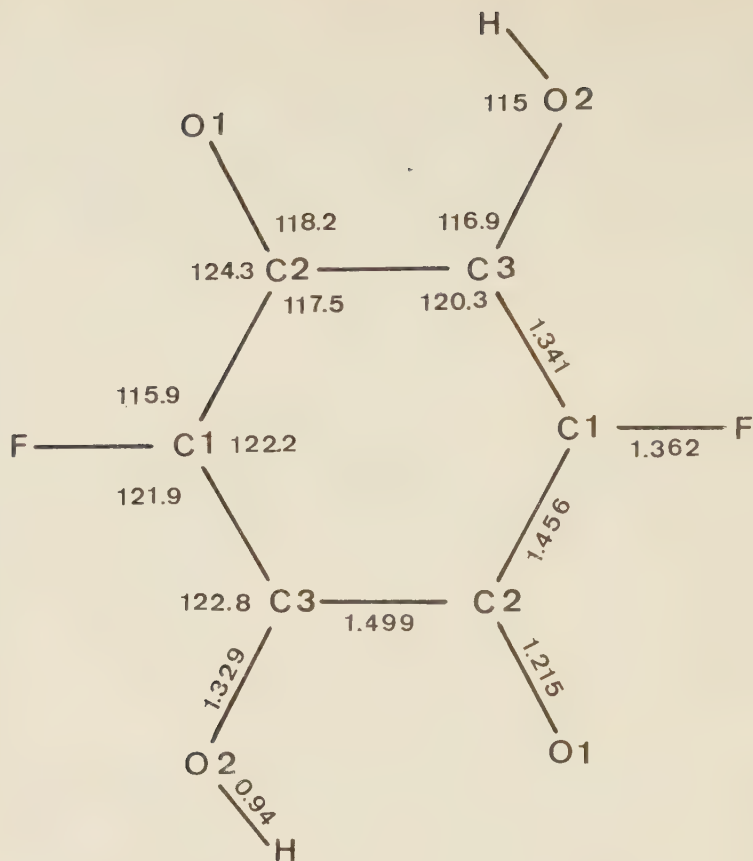


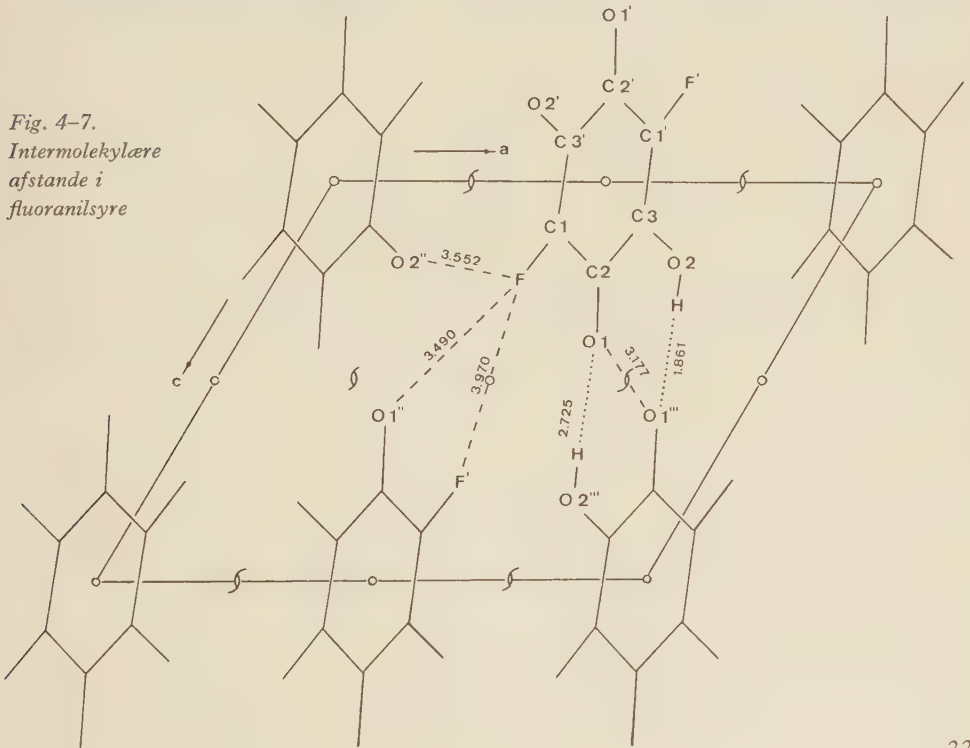
Fig. 4-6. Intramolekylære afstande og vinkler i fluoranilsyre

at molekylerne atomer ligger nogenlunde i samme plan. Den maximale afvigelse fra planen er for O(2), der ligger 0.04 Å derfra (spredningen på positionerne er i middel 0.003 Å for alle retninger).

Vedrørende krystalstrukturen af fluoranilsyre henvises til A I, hvori chloranilsyres struktur er beskrevet. De to strukturer er i alle væsentlige træk ens. Intermolekylære afstande findes i fig. 4-7.

Tab. 4-2. Atomafstande i Å til planer gennem fluoranilsyre og chlora-
nilsyre molekylerne. Nummereringen af atomerne er den samme som
i fig. 4-6.

	I	II	III	IV
	Fra plan gennem C(1), C(3), C(2')	Fra plan gennem molekylets sym- metricentrum og parallel med planen i I	Som kolonne II men for chlora- nilsyre (vandfri)	Som kolonne II men for chlora- nilsyre (dihydrat)
C(1)	0.0000	— 0.0005	— 0.007	— 0.005
C(2)	0.0010	0.0005	0.007	0.005
C(3)	0.0000	— 0.0005	— 0.007	— 0.005
C(1')	0.0010	0.0005	0.007	0.005
C(2')	0.0000	— 0.0005	— 0.007	— 0.005
C(3')	0.0010	0.0005	0.007	0.005
Halogen	— 0.0272	0.0277	0.001	— 0.040
O(1)	— 0.0030	— 0.0035	— 0.027	— 0.033
O(2)	0.0426	0.0421	— 0.031	0.013
H	— 0.07	— 0.07		
Halogen'	0.0282	0.0277	— 0.001	0.040
O(1')	0.0040	0.0035	0.027	0.033
O(2')	— 0.0415	— 0.0420	0.031	0.013
H'	0.07	0.07		



5. Strukturen af salte af hydroxycarbonylforbindelser

5.1 Indledning. I dette kapitel skal nogle strukturundersøgelser af salte af de hydroxyforbindelser, der er omtalt i kapitel 3 refereres. Den generelle formel for anionerne i stofferne er $(C_nO_n)^{m-}$. Stofferne har efter en publikation af West, Niu, Powell og Ewans (1960) været genstand for ret mange teoretiske og experimentelle undersøgelser. Sidstnævnte forfattere lancerede stofferne som en ny gruppe stoffer med aromatisk karakter d.v.s. stoffer med en høj grad af delokalisering af elektroner.

Indtil nu kendes strukturen af de anioner hvori $m = 2$ og $n = 4$ (salt af squarinsyre), og $m = 2$ og $n = 5$ (salte af croconsyre). Endvidere foreligger der foreløbig meddelelse om strukturen af den anion, hvori $m = 4$ og $n = 6$ (det normale salt af tetrahydroxy-p-benzoquinon).

Endelig skal Kulpe og Dähne's (1968) undersøgelse af et salt af 2,5-dihydroxy-

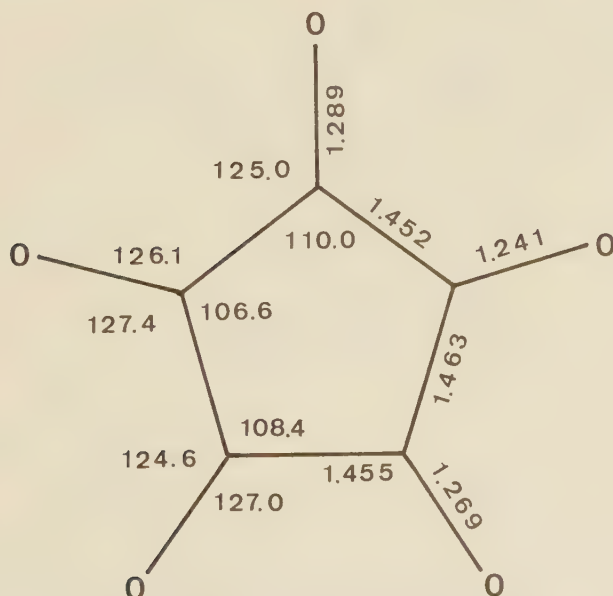


Fig. 5-1. Intramolekulære afstande og vinkler i croconation

1,4-benzoquinon, Hvorslefs (1969) undersøgelse af ascorbination, samt de resultater jeg har fået ved strukturundersøgelse af chloranilation (A III), nitrانilation (A IV, A V og App. 1.1) og cyananilation (App. 1.2) refereres.

5.2 Strukturen af croconation. Krystalstrukturen ved 80°K af ammoniumcroconat er bestemt af Baenziger og Hegenbarth (1964). Saltet krystalliserer i det monokline krystalsystem. Ruingruppen er $C 2/m$, $C 2$ eller $C m$. Strukturen er løst under antagelse af, at rumgruppen er $C m$. Croconationerne ligger på enhedscellens spejlplan med molekylplanen vinkelret på spejlplanerne. Anionernes struktur er givet i fig. 5-1. De er indenfor forsøgsnøjagtigheden fundet at være plane (maximale afvigelser fra „bedste“ plan gennem molekylet er 0.031 Å).

Baenziger og Hegenbarth konkluderer af deres undersøgelse, at croconationen indenfor forsøgsnøjagtigheden har D_{5h} symmetri. Dette er i overensstemmelse med den tydning Ito og West (1963) gav de infrarøde spektre af fast kaliumcroconat og Ramanspektre af vandige opløsninger af kaliumcroconat. Ito og West's konklusion er, at croconationen har D_{5h} symmetri.

Baenziger og Williams (1966) har undersøgt de sure ammonium- og rubidiumsalte af croconsyre. Hydrogencroconationens struktur er i ammoniumsaltet fundet som vist i fig. 5-2.

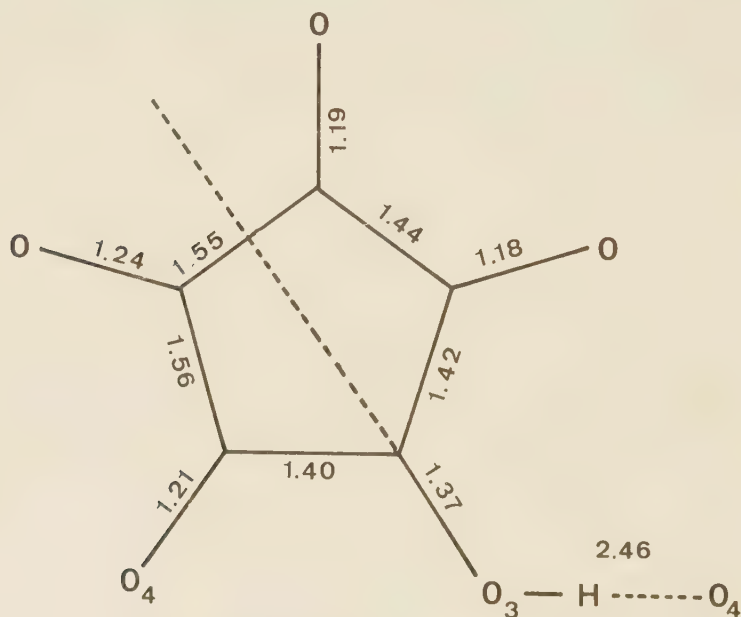
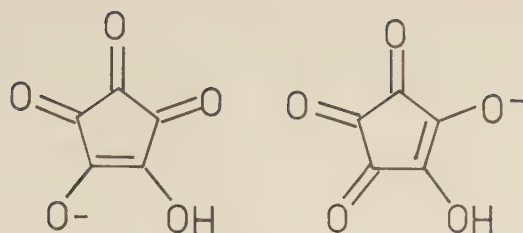


Fig. 5-2. Bindingslængder i hydrogencroconation

I rubidiumsaltet afviger anionens struktur ikke signifikant fra den, der er fundet i ammoniumsaltet. I begge salte er hydrogencroconationen næsten plan. Baenziger og Williams skriver følgende valensstrukturer for ionen:



Hvis sådanne strukturer deltog med samme vægt, ville der være et spejlplan langs den stiplede linie i strukturdiagrammet i fig. 5-2. Forfatterne skriver, at den ene af ovenstående valensstrukturer er favoriseret på grund af stabilisering gennem hydrogenbindingsetablering mellem O(3) og O(4). Hvilken struktur, der er favoriseret, står mig ikke klart.

5.3 Strukturen af det normale salt af tetrahydroxy-p-benzoquinon. Strukturen af $K_4C_6O_6$ er undersøgt ved infrarød spektroskopi af West og Niu (1962). Stoffet kan laves ved at blande en oxygenfri opløsning af tetrahydroxy-p-benzoquinon med en opløsning af kaliummethanolat. Det infrarøde spektrum har fem absorptionsbånd i $350-4000\text{ cm}^{-1}$ området. Den fuldstændigt symmetriske plane anion (symmetri D_{6h}) skulle kun have tre bånd i dette område. West og Niu hævder, at det observerede spektrum er i overensstemmelse med en struktur, hvori alle C-C afstande og alle C-O afstande er ens, men hvor ringen er i stolform (D_{3d} symmetri).

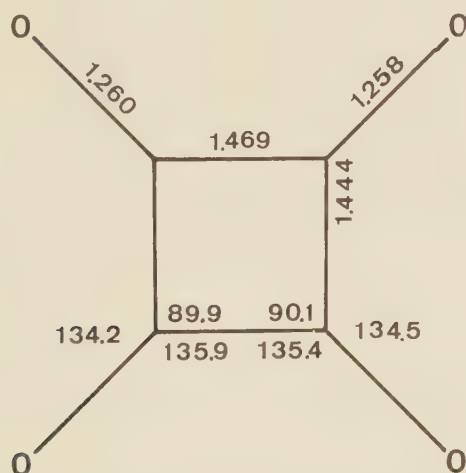


Fig. 5-3. Intramolekylære afstande og vinkler i squaration

5.4 Strukturen af squaration. Macintyre og Werkema (1964) har bestemt strukturen af kaliumsquarat monohydrat. Saltet er farveløst og krystalliserer i det mono-

kline krystalsystem med rumgruppe $C 2/c$. Squarationerne ligger på symmetricenter, så det er på forhånd givet, at der kun kan (og skal) bestemmes to kulstof-oxygen afstande og to kulstof-kulstof afstande. Den fundne molekylgeometri er givet i fig. 5-3.

Molekylet er indenfor forsøgsnøjagtigheden fundet at være plant (maximale afvigelse $0.009 \text{ \AA}$). Ligeledes indenfor forsøgsnøjagtigheden ses squarationen at have D_{4h} symmetri.

Ito og West (1963) har undersøgt de infrarøde spektre af fast kaliumsquatrat og Raman spektre af opløst kaliumsquatrat. Ito og West konkluderer ud fra spektrene, at squarationen har D_{4h} symmetri.

5.5 Strukturen af kaliumsaltet af 2,5-dihydroxy-p-benzoquinon. Kulpe og Dähne (1968) har bestemt strukturen af kaliumsaltet af dihydroxy-p-benzoquinon. Saltet krystalliserer i det monokline krystalsystem. Rumgruppen er $P 2_1/n$. Anionens struktur er givet i fig. 5-4.

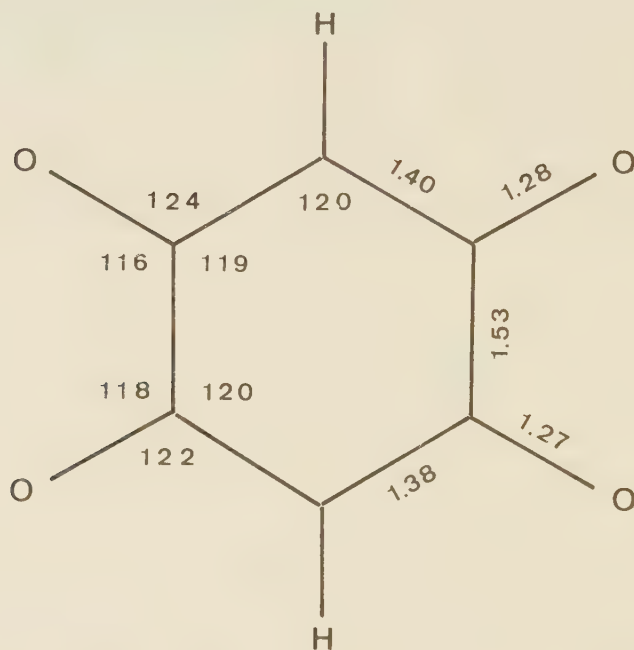


Fig. 5-4. Strukturen af anionen i kaliumsaltet af 2,5-dihydroxy-benzoquinon

Kulpe og Dähnes publikation er en foreløbig meddelelse, arbejdet er endnu ikke afsluttet. Der er intet berettet om anionens planaritet, og jeg har ikke kunnet undersøge den, da der ikke er opgivet atomkoordinater i meddelelsen. Med forbehold for afvigelser fra planaritet har molekylet indenfor bestemmelsens nøjagtighed $m m m$ symmetri.

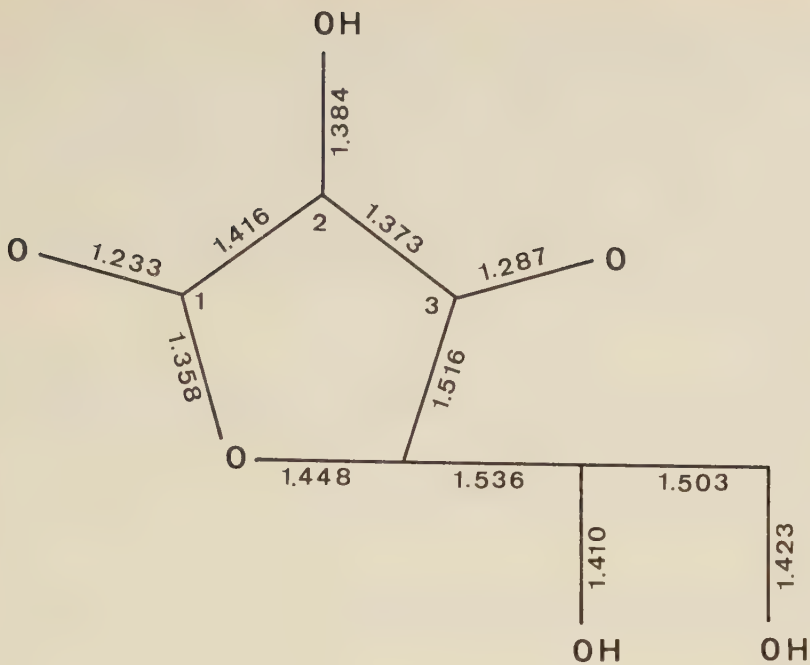


Fig. 5-5. Bindingslængder i ascorbination

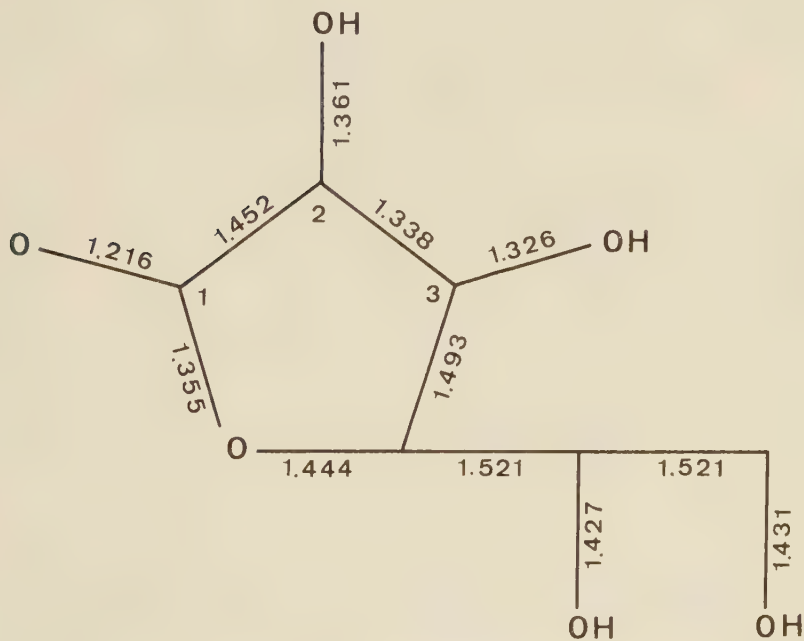


Fig. 5-6. Bindingslængder i ascorbinsyre

5.6 Strukturen af ascorbination. Hvoslef (1969) har bestemt strukturen af natriumascorbinat. Bindingslængderne i anionen er givet i fig. 5-5. Anionens struktur er forbilledlig diskuteret af Hvoslef. Her skal af denne diskussion kun fremdrages det træk, der har betydning i forbindelse med mine arbejder. For at lette beskrivelsen er i fig. 5-6 tegnet bindingsforholdene i ascorbinsyre. Det ses tydeligt, at C(1) – O(1) og C(3) – O(3), der i ascorbinsyre tilnærmethar henholdsvis dobbeltbindings- og enkeltbindingslængde, i ascorbinationen er ændret sådan, at dobbeltbindingen er blevet længere og enkeltbindingen kortere. Samme forhold er gældende for C(1) – C(2) og C(2) – C(3) bindingerne.

5.7 Strukturen af nitrانilation og cyananilation. I A IV, A V og i App.1.1 og App. 1.2 er strukturbestemmelserne af ammoniumnitrانilat, hydroniumnitrانilat og hydroniumcyananilat beskrevet.

Vedrørende planhed er nitrانilationen i hydroniumnitrانilat og i ammoniumnitrانilat meget forskellige. Dette vises i tab. 5-1, hvori nitrانilationens atomers

Tab. 5-1. Atomafstande til planer lagt gennem nitrانilationen. Nummeringen af atomerne er som i fig. 6-3.

	Hydronium-nitrانilat			Ammonium-nitrانilat
	I Til plan gennem C(1) C(3') C(2')	II Til plan gennem molekylets symmetricentrum og parallel med plan i I	III Som kolonne II 1967 bestemmelse A V	IV Som kolonne II A IV
C(1)	0.000	0.008	0.009	0.009
C(2)	— 0.016	— 0.008	— 0.009	— 0.009
C(3')	0.000	0.008	0.009	0.009
C(1')	— 0.016	— 0.008	— 0.009	— 0.009
C(2')	0.000	0.008	0.009	0.009
C(3)	— 0.016	— 0.008	— 0.009	— 0.009
O(1)	0.347	0.355	0.331	— 0.187
O(2)	— 0.485	— 0.477	— 0.466	0.038
O(3)	— 0.023	— 0.015	— 0.010	— 0.011
O(4)	— 0.047	— 0.038	— 0.045	— 0.021
N(1)	— 0.047	— 0.039	— 0.041	— 0.50

afstand fra den plan, til hvilken der er kortest afstand fra samtlige kulstofatomer, er anført. Af tabellen fremgår, at oxygenatomerne i nitrogruppen ligger udenfor denne plan og vel at mærke i forskellig grad i de to strukturer. I ammoniumsaltet er nitrogruppens drejning omkring C(1) – N bindingen 6.1°, i hydroniumsaltet

22.0°. Det er således vist, at nitrogruppen kan indtage forskellige stillinger i forhold til ringens plan. Hvilken stilling gruppen vil indtage, hvis ionen er i mere ensartede omgivelser, f. ex. i opløsninger, kan ikke forudsiges. Det ses også af tabellen, at nitrogruppens oxygenatomer ikke ligger lige langt fra planen gennem kulstofatomerne. Midtpunktet af en linie, der forbinder dem, ligger i en afstand af 0.06 Å fra planen. Denne afstand er i overensstemmelse med nitrogenatomernes afstand fra planen og viser, at gruppen i sin helhed er bøjet ud af ringplanen.

Mere talmateriale til belysning af nitranilationens geometriske struktur findes i tab. 5-2, heri er bindingslængder og vinkler fra de tre bestemmelser opført. Det

Tab. 5-2. Bindingslængder i Å og vinkler i grader i nitranilationen og cyananilationen. Tal i parentes er spredningen.

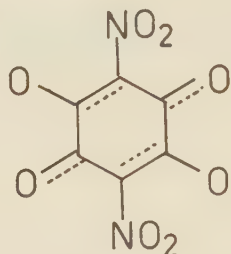
	Nitranilation i			Cyananilation i hydronium salt
	hydronium salt	ammonium salt		
Bindingslængder og vinkler	diffractometer data App. 1.1	visuelle data A V	visuelle data A IV	diffractometer data App. 1.2
C(1) – C(2)	1.410 (2)	1.411 (8)	1.434 (8)	1.411 (6)
C(2) – C(3)	1.554 (2)	1.559 (7)	1.551 (9)	1.533 (6)
C(3) – C(1)	1.431 (2)	1.427 (7)	1.436 (8)	1.421 (6)
C(1) – N(1) ¹	1.438 (2)	1.425 (7)	1.408 (8)	
C(2) – O(3) ²	1.234 (2)	1.234 (7)	1.221 (6)	1.248 (7)
C(3) – O(4) ³	1.223 (2)	1.222 (6)	1.218 (8)	1.234 (6)
N(1) – O(1)	1.228 (2)	1.217 (6)	1.222 (8)	
N(1) – O(2)	1.229 (2)	1.229 (6)	1.241 (8)	
C(3) – C(1) – C(2)	122.6 (2)	122.1 (5)	121.8 (3)	123.0 (4)
N(1) ¹ – C(1) – C(2)	119.4 (2)	119.4 (4)	119.6 (4)	118.2 (7)
N(1) ¹ – C(1) – C(3)	118.0 (2)	118.4 (5)	119.2 (5)	118.8 (5)
C(1) – C(2) – C(3)	118.5 (2)	118.5 (5)	119.3 (4)	118.9 (7)
O(3) ² – C(2) – C(1)	127.2 (2)	126.9 (5)	126.3 (5)	124.3 (4)
O(3) ² – C(2) – C(3)	114.3 (2)	114.6 (5)	114.5 (5)	116.9 (4)
C(2) – C(3) – C(1)	118.9 (2)	119.4 (5)	119.7 (5)	118.9 (5)
O(4) ³ – C(3) – C(1)	126.4 (2)	125.8 (5)	125.9 (5)	124.5 (4)
O(4) ³ – C(3) – C(2)	114.7 (2)	114.8 (5)	114.5 (5)	117.4 (7)
C(1) – N(1) – O(1)	118.9 (2)	119.2 (4)	121.4 (4)	
C(1) – N(1) – O(2)	119.8 (2)	120.0 (4)	119.3 (5)	
O(1) – N(1) – O(2)	121.3 (2)	120.8 (4)	119.2 (5)	

1) i cyananilationen C(4)
2) i cyananilationen O(1)
3) i cyananilationen O(2)

ses, at der ikke er betydningsfulde afvigelser vedrørende vinklerne og heller ikke

vedrørende C(2) – C(3) afstanden og afstande i nitrogruppen. Ser man imidlertid på C(1) – C(2) og C(3) – C(1) bindingerne, fremgår det af tabellen, at de er af samme længde i ammoniumsaltet, men forskellige i begge bestemmelser af hydroniumsaltet. Det fremgår også, at C(2) – O(3) og C(3) – O(4) afstandene er forskellige i hydroniumsaltet og ens i ammoniumsaltet. Disse afvigelser i bindingslængde blev ikke kendt signifikante i 1967 arbejderne (de var omkring 2 gange spredningen), men i den nye bestemmelse, hvor spredningen på bindingslængderne er meget mindre, er afvigelserne signifikante (ca. 10 gange spredningen).

Langs de korteste C – O og C – C bindinger fra hydroniumsaltet er i nedenstående skitse tegnet en punkteret linie. Strukturen har lidt quinoid karakter.



På fig. 6-2 bliver det vist, at O(3) atomerne modtager hydrogenbindinger fra H_3O^+ ionen, og at disse bindinger er kortere (stærkere) end de hydrogenbindinger, O(4) modtager fra et mere „normalt vandmolekyle“. Det spørgsmål rejser sig nu, om nitranilationen i sig selv har den quinonlignende struktur og derfor er velegnet til at gå ind i et hydrogenbindingssystem som det fundne. I ammoniumsaltet, hvor O(3) og O(4)'s omgivelser meget nært er ens, er nitranilationens C(1) – C(2) og

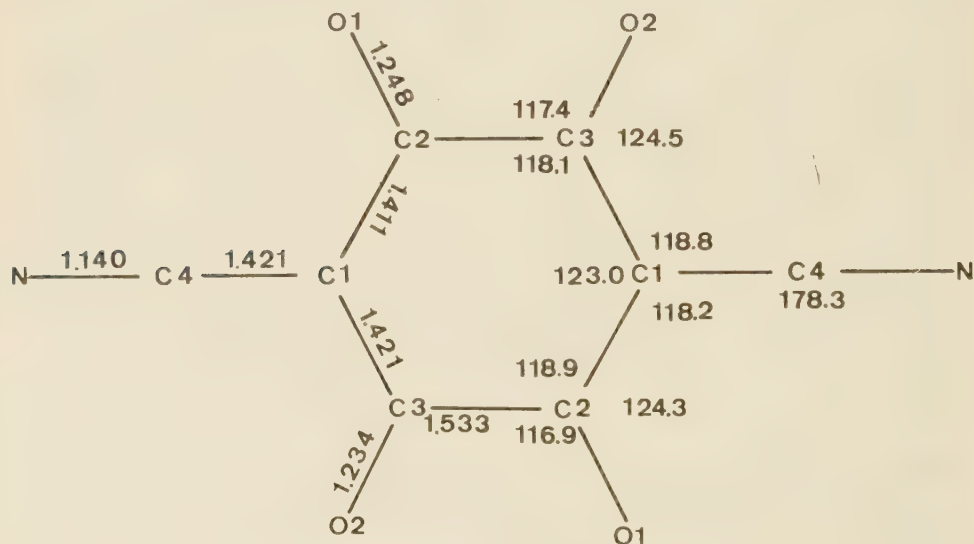


Fig. 5-7. Bindingslængder og vinkler i cyananilation

C(3) – C(1) afstande lige lange, og det er C(2) – O(3) og C(3) – O(4) afstandene også. Det er derfor nærliggende at antage, at nitrانilationen ikke i sig selv har den quinonlignende struktur, men at den indtager den, når de mobile elektroner i ionen er under indflydelse af den stærke hydrogenbinding til O(3) atomerne (H₃O⁺ ionens nærhed).

Den sidste kolonne i tab. 5–2 indeholder bindingslængder og vinkler i cyananilationen, og på fig. 5–7 er strukturen af cyananilationen skitseret. Talmaterialet, der stammer fra den bestemmelse af hydroniumcyananilat, der er resumeret i App. 1.2, yder støtte til den diskussion, der er ført ovenfor vedrørende nitrانilation i hydroniumsaltet. Også i cyananilationen er C(1) – C(2) afstanden kortere end C(1) – C(3) afstanden, og C – O afstandene forholder sig indbyrdes på samme måde som i nitrانilationen. Hydrogenbindingssystemerne (fig. 6–2 og fig. 6–4) i de to strukturer vil blive nøjere omtalt i kapitel 6. Her skal blot nævnes, at også for hydroniumcyananilats vedkommende må de særlige hydrogenbindingsforhold antages at være ansvarlige for den quinonlignende struktur, cyananilationen har i dette salt. I tab. 5–3 er afstandene fra cyananilationens atomer til en plan gennem cyananilationen opført.

Tab. 5–3. Atomafstande i Å til planer lagt gennem cyananilationen.

	I	II
	Til plan gennem C(1), C(3') og C(2')	Til plan gennem molekylets symmetriscentrum og parallel med planen i I
C(1)	+ 0.000	+ 0.009
C(2)	– 0.018	– 0.009
C(3')	+ 0.000	+ 0.009
C(1')	– 0.018	– 0.009
C(2')	+ 0.000	+ 0.009
C(3)	– 0.018	– 0.009
O(1)	– 0.033	– 0.024
O(2)	– 0.048	– 0.038
C(4)	+ 0.014	+ 0.023
N	+ 0.024	+ 0.033

5.8 Strukturen af chloranilationen. Strukturbestemmelsen af ammoniumchloranilat monohydrat er beskrevet i A III. De vigtigste resultater af strukturundersøgelsen er givet i fig. 5–8. Chloranilationerne er ikke ganske plane. O(2) atomet ligger 0.03 Å ude af kulstofringens plan. Dette er den største afvigelse for ionens ato-

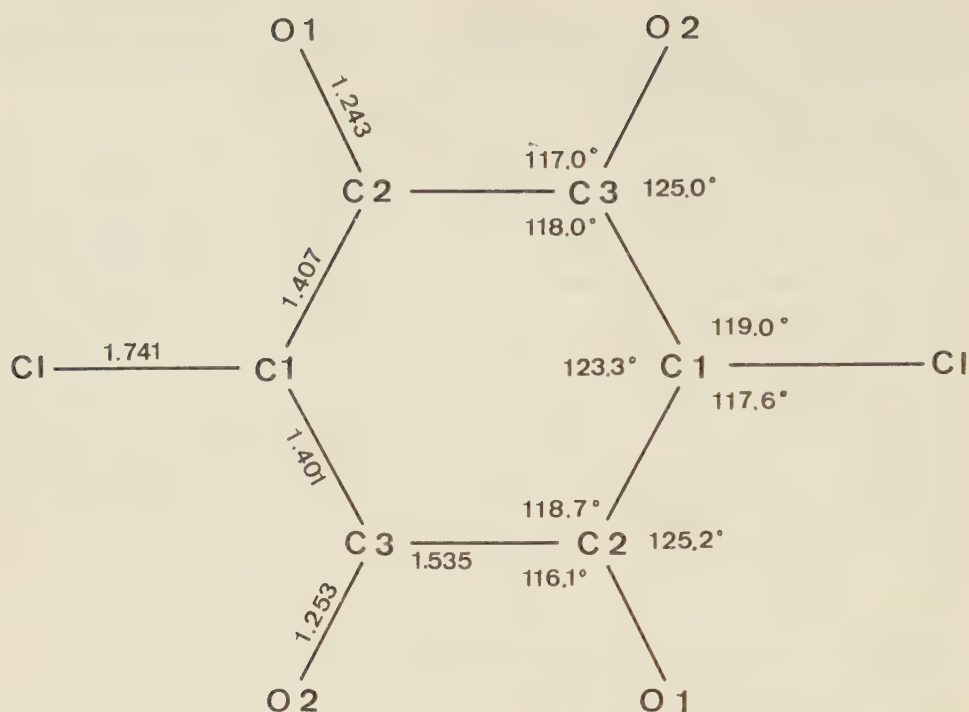


Fig. 5-8. Bindingslængder og vinkler i chloranilation

mer fra planen gennem kulstofatomerne. Bortset fra denne afvigelse har ionen m m m symmetri. De små forskelle, der er mellem C(1) – C(2) og C(1) – C(3) afstandene og mellem C(2) – O(1) og C(3) – O(2) afstandene er ikke signifikante, men de er dog i overensstemmelse med de resultater, der er beskrevet ovenfor vedrørende strukturen af nitrانilation og cyananilation i hydroniumsaltene.

I ammoniumchloranilat monohydrat er der stærkere hydrogenbindinger til O(2) atomet end til O(1), og netop C – O(2) afstanden er længere end C – O(1) afstanden.

6. Krystalstrukturer hvori der forekommer hydroniumioner

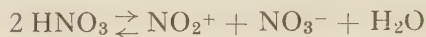
6.1 Indledning. I A V og i afsnit 5.7 blev der på grundlag af de fundne strukturer for hydrater af nitransyre og cyanansyre konkluderet, at stofferne er hydroniumsalte. For at danne baggrund for det fundne resultat skal der her refereres nogle krystalstrukturundersøgelser, der viser strukturen af hydroniumioner i den faste tilstand.

Det klassiske arbejde (og indtil for 10–20 år siden hyppigst refererede arbejde) er udført af Volmer (1924). Han fandt, at HClO_4 , H_2O og NH_4ClO_4 gav Røntgen-diagrammer, der var meget nært ens. Dette mente Volmer var et vidnesbyrd om, at perchlorsyrens monohydrat i fast stand var hydroniumperchlorat. Truter (1961) har forfinet stuetemperatur krystalstrukturen af perchlorsyre monohydrat (det experimentelle materiale målt af Lee og Carpenter (1959) blev benyttet). Chlor- og oxygenpositionerne tyder på, at disse atomer er bundet i et regulært tetraedrisk molekyle. Dette er et stærkt indicium på, at stoffet skal formuleres som H_3O^+ , ClO_4^- , men da hydrogenatomerne ikke kan findes, formodentlig fordi strukturen er let uordnet, er arbejdet ikke en direkte påvisning af, at strukturen indeholder H_3O^+ ioner. Det er troligt nok, at strukturen er uordnet ved stuetemperatur, thi Taylor og Vidale (1956) finder, at der er en faseomdannelse ved -30°C .

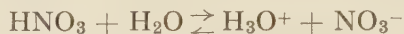
Nordman (1962) har bestemt strukturen af monohydratet af perchlorsyre ved -80°C . Her er det direkte vist, at H_3O^+ ionen findes i den krystallinske fase. I hovedtræk har Nordman lavet følgende: Chlor- og oxygenatomernes positioner findes. De danner indenfor den experimentelle usikkerhed et regulært tetraeder. Ved differenssyntese, hvortil de observerede strukturfaktorer og de kalkulerede (uden hydrogenbidrag) anvendes, findes de tre hydrogenatomers position med god nøjagtighed. De ligger $0.96 \text{ \AA}$ fra „vandmolekylets“ oxygenatom. Dette oxygenatom bliver derved toppunkt i en H_3O^+ pyramide, hvor $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ vinklerne i gennemsnit er 112° . Hydrogenatomernes indbyrdes afstand findes til $1.4 \text{ \AA}$. Ved kernemagnetisk resonans finder Richards og Smith (1951) en proton-proton afstand på $1.72 \text{ \AA}$. En supplerende undersøgelse af lavtemperaturstrukturen ved neutron-diffraction ville være meget værdifuld.

6.2 Hydroniumnitrat. Takket være Gillespie, Hughes og Ingold (1950) er systemet H_2O , N_2O_5 kendt godt i det område, der ligger nær en sammensætning på

HNO_3 . De har tydet deres kryoskopiske målinger på følgende måde: HNO_3 er i nogen grad selvioniseret efter følgende ligning



herfor taler frysepunktskurverne og Ramanundersøgelser af vandfri salpetersyre. Denne dissociation giver den vandfri syre ledningsevne. Sætter man vand til, falder ledningsevnen først, for derefter ved forøgelse af vandkoncentrationen at stige igen, dog ikke ret meget. Er der sat 10 % vand til, er ledningsevnen ikke væsentlig større end for vandfri salpetersyre (22 % vand svarer til sammensætningen HNO_3 , H_2O). Dette tyder på, at den mest nærliggende ionisation for systemet



kun finder sted i ringe grad.

Bethell og Sheppard (1953) finder, at det infrarøde spektrum af flydende HNO_3 , 1 H_2O hovedsageligt er det samme som spektret af vandfri salpetersyre. Der er blot nogle ekstra absorptionsbånd, der skyldes vand. Dette tyder på, at det flydende syrehydrat i hovedsagen er uioniseret. I fast HNO_3 , 1 H_2O (kølet med flydende luft) finder Bethell og Sheppard nye absorptionslinier, som de tilskriver nitration og hydroniumion.

Richards og Smith (1951) finder ved kernemagnetiske resonansforsøg, at der i fast HNO_3 , 1 H_2O ved ca. -189°C er hydroniumioner.

De refererede arbejder synes at vise, at salpetersyre monohydrat i den flydende tilstand hovedsageligt består af HNO_3 og H_2O molekyler, og at salpetersyren undergår ionisation ved afkøling af blandingen (om ionisationen sker ved overgangen fra flydende til fast fase, kan man desværre ikke se af eksperimenterne).

Den tolkning, Luzzati (1951) har givet sin strukturbestemmelse af fast HNO_3 , H_2O , er i modstrid hermed. Luzzati finder følgende nitrogen-oxygen afstande indenfor molekylet:

$$\begin{aligned} \text{N} - \text{O}(1) &= 1.29 \text{ \AA} \\ \text{N} - \text{O}(2) &= 1.20 \text{ \AA} \quad \text{alle} \pm 0.06 \text{ \AA} \\ \text{N} - \text{O}(3) &= 1.24 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Luzzati mener, at O(1) er bærer af salpetersyrens hydrogenatom. Det ville være at vente, at afstanden $\text{N} - \text{OH}$ skulle være længere end de to andre $\text{N} - \text{O}$ afstande (Maxwell og Mosley (1940) finder ved elektrondiffraction på salpetersyre i gastase en $\text{N} - \text{O}$ afstand på 1.41 Å og to på 1.22 Å). Det ses dog af usikkerheden på Luzzatis bestemmelse, at bindingslængderne ret nært er fundet ens, og deres middelværdi 1.24 Å er identisk med den afstand Grison, Eriks og de Vries (1950) fandt for nitration i nitroniumnitrat (N_2O_5). Det ville være særdeles betydningsfuldt at foretage en nøjagtigere bestemmelse, enten ved Røntgen eller neutrondiffraction.

Luzzati (1953) har også bestemt strukturen af HNO_3 , 3 H_2O . Her finder han, at salpetersyren er ioniseret, og han er i stand til at finde hydrogenatomerne. Disse danner sammen med et af vandmolekylernes oxygenatomer en flad pyramide med oxygenet i toppunktet. H-O-H vinklerne er i gennemsnit 111° i god overensstem-

melse med Nordmans (1962) 112° for perchlorsyre monohydrat. Foruden det netop omtalte vandmolekyle har yderligere et vandmolekyle trigonale omgivelser. Det tredje vandmolekyle har tetragonale omgivelser.

6.3 Nyere undersøgelser over hydroniumionens struktur. I de sidste år er der bestemt flere strukturer, hvori der forekommer hydraterede brintioner. Særligt har interessen samlet sig om sådanne stoffer, der indeholder flere vandmolekyler end brintioner. De interessanteste dele af brintbindingssystemerne i disse strukturer er ridset op i fig. 6-1. Der er i figuren ikke søgt at gøre rede for konformationerne (cis, trans, staggered etc.) af de hydraterede brintioner. Nogle af strukturerne er blevet tolket som indeholdende hydrogendiaquaioner ($H_5O_2^+$). Det er imidlertid bemærkelsesværdigt, at de to vandmolekyler i denne diaquaion har signifikant forskellige omgivelser i næsten alle stofferne. I de få afvigelser, der er fra denne regel, ligger det centrale hydrogenatom på en speciel position med symmetri -1. De brintbindinger, det vandmolekyle, der i fig. 6-1 er tegnet foroven, danner med sine nærmeste naboer, er ca. 0.1 Å kortere end dem, det andet vandmolekyle danner med sine naboer.

Da jeg i sin tid i A V beskrev bindingssystemet i hydroniumnitranilat, kendte jeg ikke hydrogenatomernes placering og måtte derfor gætte på, hvordan hydrogenbindingssystemet var. På et punkt var, som det har været påpeget af Williams og Peterson (1969), gættet forkert. Der findes ikke grenede hydrogenbindinger i strukturen. Williams og Peterson (1969) har genbestemt strukturen af hydroniumnitranilat ved neutrodiffraction og har formodentlig bestemt hydrogenatomernes positioner med god nøjagtighed. Arbejdet er indtil nu kun publiceret som en synopsis til et sektionsforedrag ved 8. Internationale Krystallografikongres. Forinden jeg var vidende om Williams og Petersons resultater, havde jeg foretaget den genbestemmelse af strukturen, der er beskrevet i App. 1.1. Afstandene mellem hydrogenatomerne og oxygenatomerne er givet i fig. 6-2 og i fig. 6-3. Selv om hydrogenpositionerne ikke er kendt med særlig stor nøjagtighed, viser de, hvordan strukturen hænger sammen. Fra O(4) gennem W(3), W(2), W(1) (W står for vandmolekylernes oxygenatomer) går der en hydrogenbindingskæde, der ender ved et O(3) atom i molekylet ovenover det, der blev startet fra ved O(4). En sådan skruelinie går også fra O(2) gennem W(3'), W(2), W(1) til O(3).

Hydroniumcyananilat, hvis strukturbestemmelse er beskrevet i App. 1.2, udviser præcis de træk, som har været fremdraget for hydroniumsaltet af nitranilsyre. Hydrogenatomernes afstande til vandmolekylernes oxygenatomer er vist i fig. 6-4. Hydrogenbindingerne er også i denne struktur arrangeret således, at der er hydrogenbindinger fra et oxygenatom O(2) i et molekyle gennem tre vandmolekyler til et O(1) atom i molekylet ovenover, og fra nitrogenatomet i nitrilgruppen går der en lignende skrue også til et O(1) atom.

Hydrogenatomet H(3) ligger i begge strukturer nærmest ved W(1), og som det allerede har været beskrevet, er W(1)'s øvrige hydrogenbindinger kortere end W(2)'s. Der synes at være godt experimentelt grundlag for at W(1) er en H_3O^+ ion, der

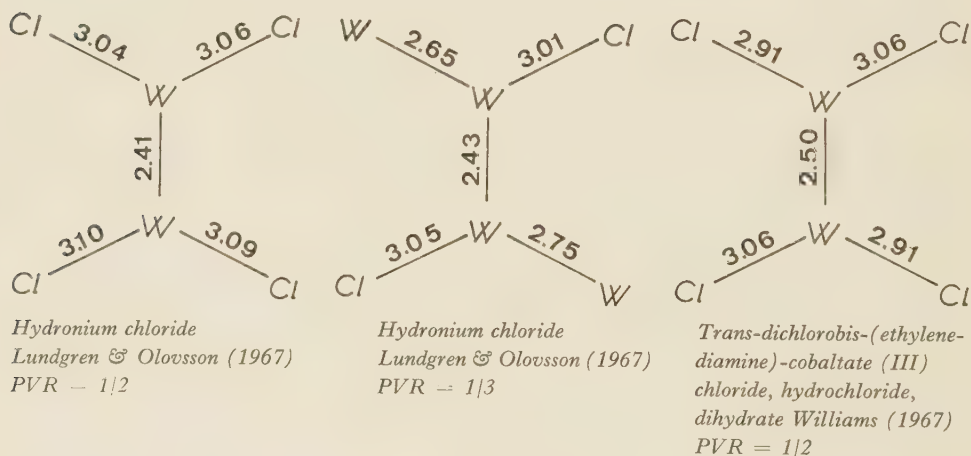
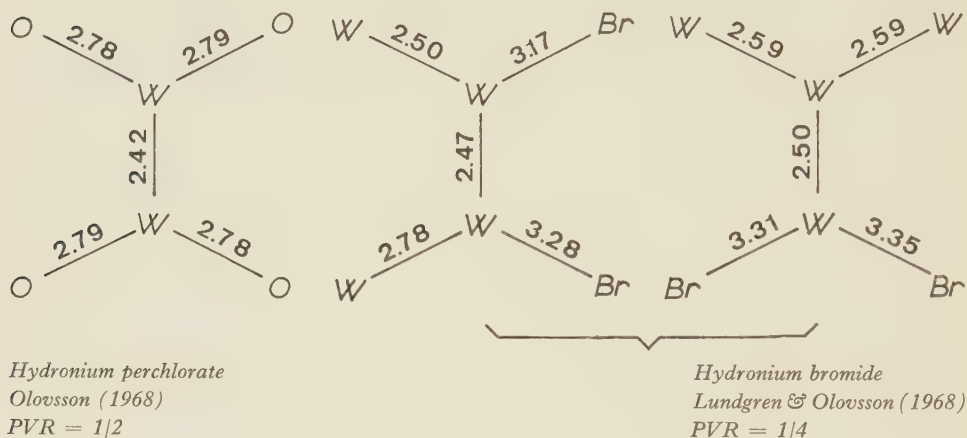
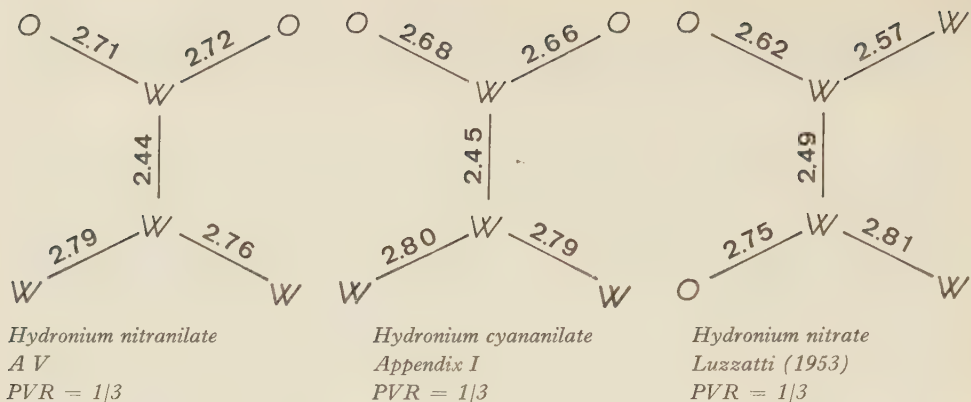


Fig. 6-1. Hydrogenbindingsforhold i nogle hydroniumsalte. PVR betyder antal protoner/antal vandmolekyler

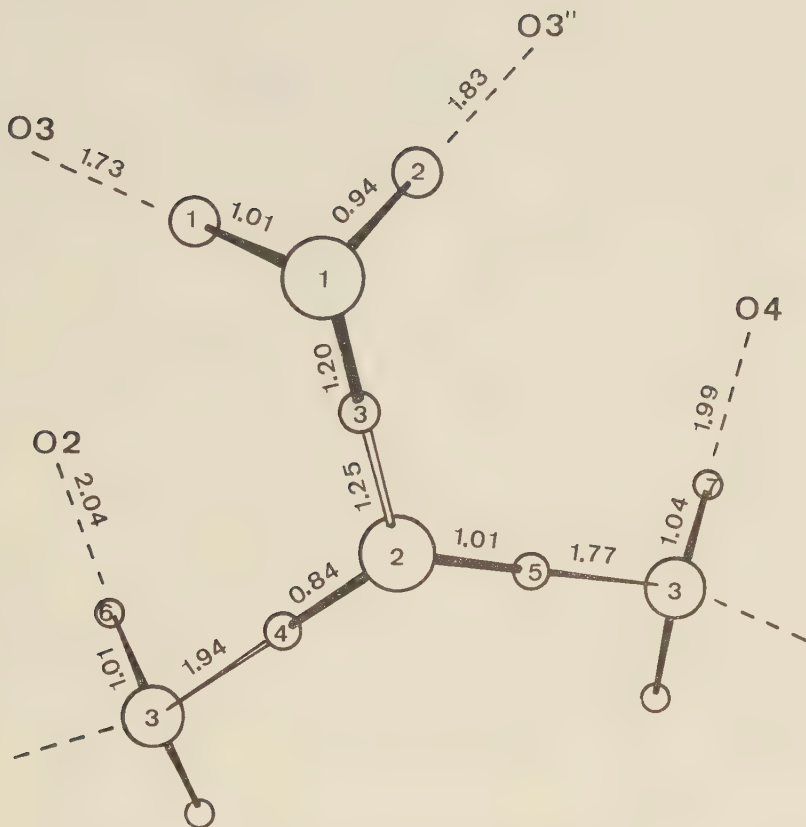


Fig. 6-2. Hydrogenbindinger i hydroniumnitranilat

er hydrateret med W(2) og W(3) til et uendeligt kædeformet molekyle $(\text{H}_7\text{O}_3)_n^+$. Problemet om, hvad man skal kalde disse ioner, er naturligvis ret betydningsløst, men det skal dog bemærkes, at H_3O^+ tolkningen ikke er tvivlsom, som Williams og Peterson (1969) finder det. Taget som et hele vidner hydrogenbindingsforholdene for de stoffer, der er anført i fig. 6 1, til fordel for den tolkning, at det er hydraterede H_3O^+ -ioner, der findes i de syrehydrater, der er ioniserede i den faste tilstand.

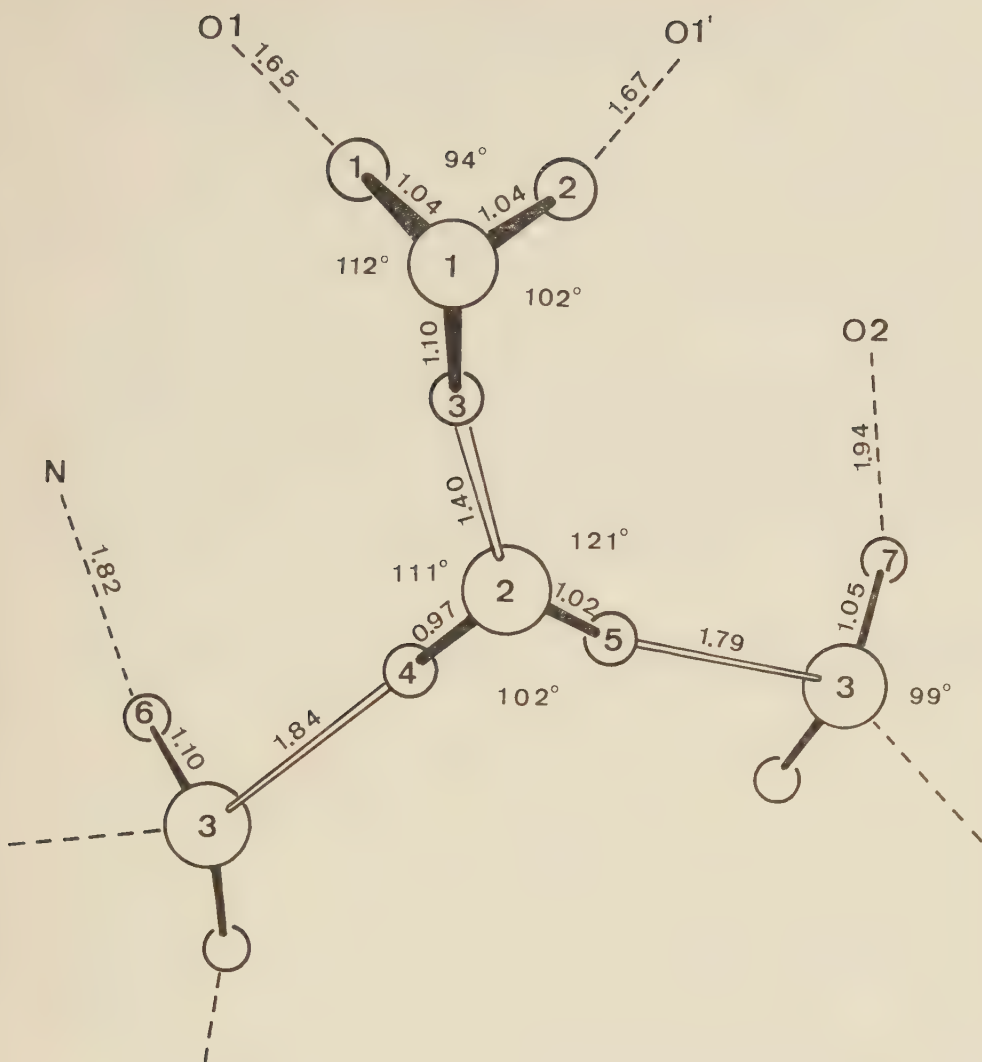


Fig. 6-4. Hydrogenbindinger i hydroniumcyananilat

7. Syrestyrke, syrekonstitution og molekylstruktur.

7.1 Indledning. Hvis man erstatter det ene hydrogenatom i vand med et eller andet radikal, ændres evnen til fraspaltning af det andet hydrogenatom som brint-ion. Det vil sige, at syrestyrken af det dannede molekyle er forskellig fra syrestyrken af vand. Hvorledes denne ændring af syrestyrken bliver, har man forsøgt at give både kvalitative og kvantitative beskrivelser af. Det er i øjeblikket klart, at ingen enkelt af de beskrevne årsager kan gøre rede for forholdene.

7.2 Mål for syrestyrke. Selv om det er elementært lærebogsstof, skal det mål, man har for syrestyrke, og de energistørrelser, der indgår i dette mål, kort refereres. For en syre-base reaktion

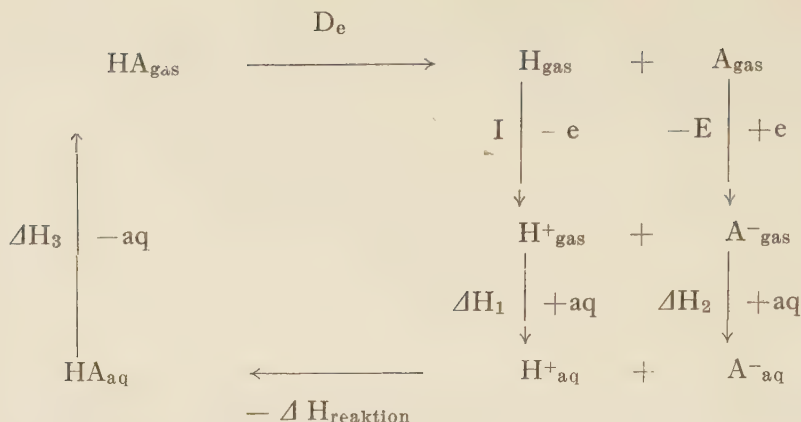


har man ligevægtskonstanten

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Hyppigt lader man koncentrationen af vand indgå i konstanten og kalder den så K_s ($K_s = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$). Det er skik at bruge $-\log K_s$ kaldet $\text{p}K_s$ som mål for syrers styrke.

For at få indblik i de størrelser, der er bestemmende for værdien af K , kan man dele processen op i trin og derved opnå overskuelighed (i enkelte tilfælde mulighed for beregning). Følgende er refereret fra en afhandling af McCoubrey (1955). En gas HA tænkes ført igennem en række kemiske processer for til slut at føres tilbage til gasetilstanden igen som HA .



De i skemaet anførte store bogstaver har følgende betydning:

D_e dissociationsenergien af $HA \rightarrow H + A$

I ionisationsenergien af $H \rightarrow H^+ + e$

E elektronaffiniteten af $A + e \rightarrow A^-$

ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 hydratationsenthalpien af H^+ , A^- og HA .

Da udgangstilstanden er den samme som sluttilstanden, er

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad \text{og} \quad \Delta H_{total} = \Delta S_{total} = 0,$$

når kredsprocessen er forløbet.

Man har derfor at,

$$D_e + I - E + \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_{reaktion} - \Delta H_3 = 0,$$

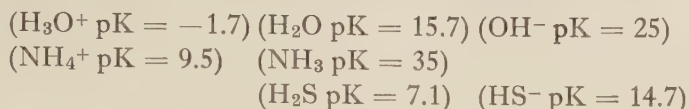
hvoraf $\Delta H_{reaktion}$ kan beregnes, hvis de andre enthalpistørrelser er kendt. Kender man nu yderligere $S^\circ HA_{aq}$, $S^\circ H^+_{aq}$, $S^\circ A^-_{aq}$, kan entropiændringen for reaktionen $HA_{aq} \rightarrow H^+_{aq} + A^-_{aq}$ beregnes som $S^\circ H^+_{aq} + S^\circ A^-_{aq} - S^\circ HA_{aq} = \Delta S^\circ$.

Den ovennævnte kredspoces har med held været anvendt til at beregne dissociationskonstanter (udfra $\Delta G^\circ = -RT \ln K$) for hydrogenhaliderne ($A = F, Cl, Br, J$). Disse beregninger, der er foretaget af McCoubrey, viser, at ingen enkelt faktor er bestemmende for syrestyrken. Bell (1959) har udtrykt det således:

„It is still roughly true to say that the anomalous weakness of HF in this series is associated with its high bond strength, but it appears little more than a coincidence that the other three acids preserve the same order in the solution as in the gas phase. This is one of many instances in which dissociation constants in water appear to reflect molecular regularities more faithfully than might be anticipated“.

7.3 Kvalitative regler for uorganiske syrers styrke. Det er kun for halogenbrinterne, at en fuldstændig analyse, som den er refereret i foregående afsnit, har været udført. Dette betyder ikke, at der ikke kan laves værdifuld klassificering af syrerne ud fra deres sammensætning.

Syrestyrkens afhængighed af syrens elektriske ladning er vel belyst gennem følgende serier:



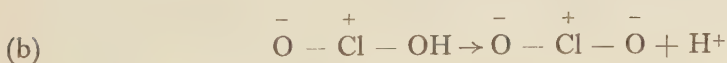
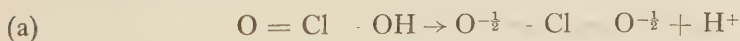
En anden værdifuld klassifikation af uorganiske syrer er angivet af Ricci (1948), der har vist, at pK_1 værdierne for oxygenholdige syrer grupperer sig ret snævert om visse værdier. Således har syrerne hvori alle iltatomer er bundet til brint (H_4SiO_4 , HClO o.s.v.) pK værdier nær ved 8. Syrer, hvori eet iltatom ikke er bundet i en hydroxylgruppe, har pK værdier omkring 3 (HNO_2 , H_3PO_4). Når to eller tre oxygenatomer ikke er bundet i hydroxylgrupper, er pK værdierne i nærheden af -2 henholdsvis -7 . Klassifikationen er især værdifuld, fordi den fæster et konstitutionsformelbillede til hver af de fire grupper, man i daglig tale inddeler syrerne i (meget svage, svage, stærke og meget stærke syrer). I tab. 7-1, der er kopieret fra Bell (1959), er vist, hvor snævert de uorganiske syrer pK værdier grupperer sig om 8, 3, -2 og -7 .

Tab. 7-1. pK værdier af uorganiske syrer

X(OH)_m meget svag		XO(OH)_m svag		$\text{XO}_2(\text{OH})_m$ stærk		$\text{XO}_3(\text{OH})_m$ meget stærk	
Cl(OH)	7.2	NO(OH)	3.3	$\text{NO}_2(\text{OH})$	-1.4	$\text{ClO}_3(\text{OH})$	(-10)
Br(OH)	8.7	ClO(OH)	2.0	$\text{ClO}_2(\text{OH})$	-1	$\text{MnO}_3(\text{OH})$	
I(OH)	10.0	CO(OH)_2	3.9	$\text{IO}_2(\text{OH})$	0.8		
B(OH)_3	9.2	SO(OH)_2	1.9	$\text{SO}_2(\text{OH})_2$	(-3)		
As(OH)_3	9.2	SeO(OH)_2	2.6	$\text{SeO}_2(\text{OH})_2$	(-3)		
Sb(OH)_3	11.0	TeO(OH)_2	2.7				
Si(OH)_4	10.0	PO(OH)_3	2.1				
Ge(OH)_4	8.6	AsO(OH)_3	2.3				
Te(OH)_6	8.8	IO(OH)_5	1.6				
		HPO(OH)_2	1.8				
		$\text{H}_2\text{PO(OH)}$	2.0				

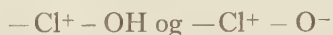
Det er ikke lykkedes at give disse simple og nyttige relationer en strukturmæssig fortolkning. Der er ikke enighed om naturen af de bindinger, der indgår i syrerne i tab. 7-1 og deres salte. I sin bog „The Proton in Chemistry“ skriver Bell (1959):

„Thus for chlorous acid the dissociation process could be written in the following two ways:



In (a) the double bond and single bond in the acid are converted into two mesomeric bonds in the anion, giving stabilization by resonance, and the chlorine has 10 valency electrons throughout. In (b) the chlorine and oxygen are united by semipolar bonds giving octet structures throughout, and there is no chance in binding on ionization."

Citatet belyser yderpunkterne af de rationaliseringer, der er gængse i den kvalitative beskrivelse af valensforhold. Tager man udsagnet bogstaveligt (hvad man givetvis ikke skal), skulle der ikke være forskel i bindingerne



Der er i hvert fald stor sandsynlighed for, at den første er ca. 10 % længere end den anden. Herom vidner tab. 7-2, hvori forholdet mellem X - (OH) afstanden og X-O⁻ afstanden for en række syrer er opført. Det ses af tabellen, at dette forhold er noget nær 1.1 for alle syrerne.

Tab. 7-2. Forholdet mellem X - (OH) og X - O bindingslængderne i nogle syrer.

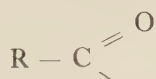
Fluoransisyre	1.09
Chloransisyre	1.08
Chloransisyre dihydrat	1.07
Dialursyre	1.06
Ascorbinsyre	1.09
Tetrahydroxy-p-benzoquinon	1.09
Salicylsyre	1.07
Eddikesyre	1.05
Oxalsyre	1.09
Oxalsyre dihydrat	1.09
o-Brombenzoesyre	1.12
o-Chlorbenzoesyre	1.07
2-Chlormethyl-2-hydroxy-	
3,5-dimethyl-p-benzoquinon	1.11
Svovlsyre	1.08
Phosphorsyre hemihydrat	1.05
Salpetersyre	1.10
Salpetersyring	1.15

7.4 Carboxysyrers styrke. I afsnit 7.2 blev der ved en kredsproces fremdraget de teoretisk veldefinerede, men experimentelt vanskeligt tilgængelige termodynamiske størrelser, der er bestemmende for syrestyrke. Når der i det følgende og andetsteds gives kvalitative og kvantitative forklaringer på syrers styrke, ses der altid bort fra et flertal af disse størrelser. Man (og jeg) forudsætter hyppigt stilltende, at hydrationsleddene er af samme størrelse for de syrer, man sammenligner, og koncentrerer opmærksomheden om strukturelle træk. Træk, der iøvrigt ikke er kendt med sikkerhed for stofferne i stærkt fortyndede opløsninger, idet kendskabet

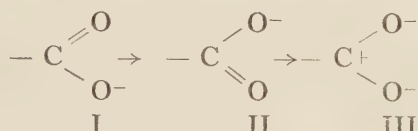
til detaljerede molekylstrukturer stammer fra eksperimenter med gasser eller faste stoffer. Når der i det følgende foretages sammenligninger mellem syrestyrker indbyrdes og mellem syrestyrker og molekylstruktur, sker det stedse under den antagelse (der givetvis aldrig er helt opfyldt), at kun de træk, der fremdrages, er bestemmende for syrestyrken af en enkelt syre eller for syrestyrkevariationerne i en række syrer.

De modelforestillinger, man har til forklaring af syrestyrken, involverer begreberne mesomeri, induktiv- og elektrostatisk virkning.

7.4a Mesomeri. Ved stuetemperatur har vand en pK værdi på ca. 16. Erstatte man det ene brintatom med et carboxylsyreradikal

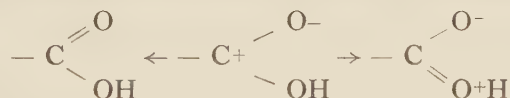


er syrestyrken af det derved dannede molekyle ca. 10^{12} gange større end vands. Da carboxylsyrer har pK værdier i nærheden af 3, betyder dette, at langt det største bidrag til OH gruppens surhed i alle carboxylsyrer stammer fra det atomarrangement, der er i en carbonylgruppes nabostilling til en OH gruppe. Man anvender her mesomerimodellen og antager, at molekylstrukturen for saltene kan repræsenteres ved et vejet middel af følgende valensstrukturer.



Det er veldokumenteret, at carboxylationer har strukturer, hvori oxygenatomerne er ækvivalente. Dette dækkes af ovenstående valensstruktur, når blot formerne I og II inkluderes med samme vægt, hvad der jo føles helt naturligt.

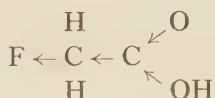
Medens man kan tage carboxylationernes experimentelt bestemte struktur til indtægt for mesomeriforklaringen, så ligger det meget vanskeligt med at sandsynliggøre en yderligere forestilling, man har gjort sig. Denne går ud på, at følgende mesomere strukturer bidrager til valensstrukturen af den udissocierede syre:



En overvejning af disse strukturer ville resultere i, at C – (OH) bindingen fik nogen grad af dobbeltbindingskarakter. Til eksperimentel verifikation heraf råder man kun over bindingslængder, og det vides ikke, hvilken længde man skal tillægge en ren enkeltbinding mellem C og OH.

7.4b Induktive effekt. Erstatte man i eddikesyre metylgruppens hydrogenatomer med atomer eller atomgrupper, der har en elektronegativitet, der er forskellig fra hydrogenets, får man stoffer, hvis syrestyrke er forskellig fra eddikesyres. Hvor-

ledes syrestyrken afhænger af substituenten og substituenternes antal, er vist i fig. 7-1. Man forklarer dette ved, at substituenterne via de mellemliggende kulstofatomer ændrer elektrontætheden i OH gruppen, og kalder det induktiv effekt. Med fluoreddikesyre som eksempel skal man forstå det sådan, at der i molekylet sker elektronforskydninger i retning af pilene i nedenstående formelbillede



Virkningen klinger meget hurtigt af, når antallet af kulstofatomer mellem substituenten og den hydroxylgruppe, protonen spaltes fra, forøges. Dette betyder muligvis, at elektronunderskuddet i C – C bindingen er større end i C – (OH) bindingen i ovenstående eksempel. Desværre er der ikke pålidelige undersøgelser over de lavere carboxylsyres struktur. Sammenligning af C – C bindinger i acetation (Nahringbauer (1967)) og i trifluoracetation (Cruickshank, Jones og Walker (1964)) kan tages til indtægt for en sådan tolkning af den induktive effekts virkning. C – C afstanden i acetation er 1.50 Å, i trifluoracetation 1.54 Å. C – O afstandene er 1.25 Å i acetation, 1.265 Å i trifluoracetation.

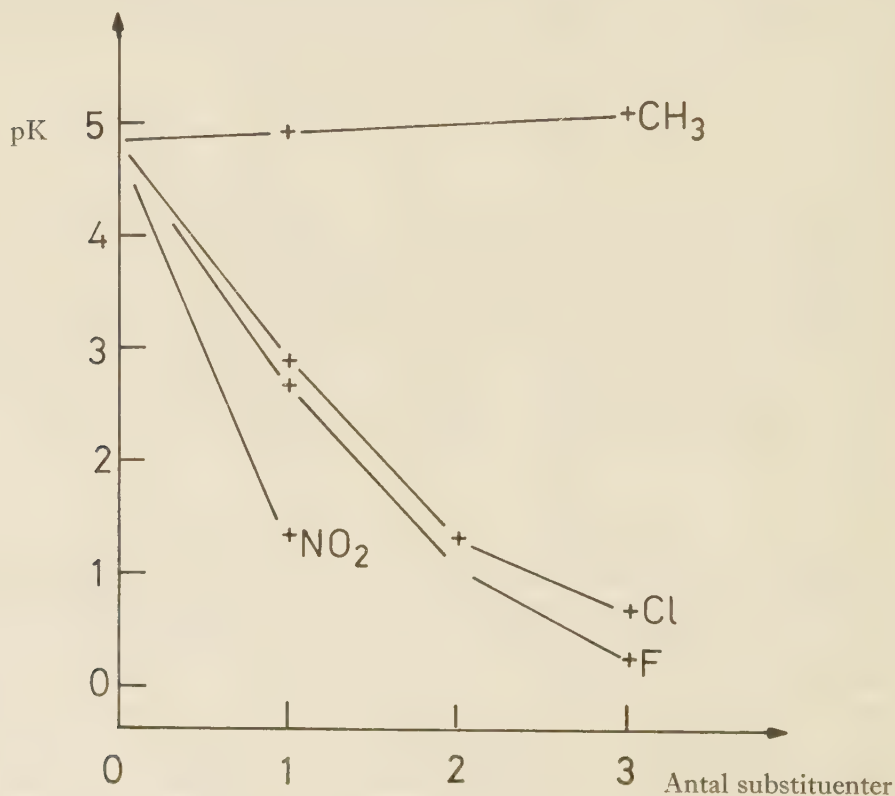


Fig. 7-1. Syrestyrke af substituerede eddikesyrer som funktion af substituenternes antal

Resumé af foregående to delafsnit: Monocarboxylsyrrers styrke postuleres bestemt af to virkninger, dels mesomeri, der placerer syrrernes styrke i et område omkring $pK = 3$, dels den induktive effekt, der er ansvarlig for de individuelle variationer i syrrernes styrke. Experimentel verifikation kan ske derved, at man måler C – C afstande, der, hvis påstanden skal holde, skal være længere for de stærke syrer end for de svage. Samme forhold skal C – (OH) afstandene udvise.

7.4c Elektrostatisk virkning. Den eneste, der har forsøgt at behandle problemet om syrrers relative styrke kvantitativt (uden indførelse af justerbare parametre), er Niels Bjerrum (1923). Han fremsatte den teori, at forskelle i syrrers styrke kunne forklares ved en simpel *elektrostatisk* model, og var i stand til at vise, at forholdet mellem de suksessive dissociationskonstanter for flersyrede syrer kunne gives ved

$$\frac{K_1}{4 K_2} = \exp (e^2 / \varepsilon r k T)$$

hvor 4 tallet er en statistisk faktor, e elektronens ladning, ε mediets dielektricitetskonstant, og r afstanden mellem de protoner, der spaltes fra ved dissociationsprocesserne. Bjerrum beregnede ud fra de kendte syredissociationskonstanter r i ovenstående ligning og fandt, at de beregnede afstande var af den rigtige størrelsesorden, omend lidt for små for oxalsyre og malonsyre.

De udvidelser, der er foretaget af Bjerrums ligning, har i det væsentlige gået på ændringer af størrelsen af dielektricitetskonstanten i udtrykket. Bjerrum brugte den makroskopiske ($\varepsilon = 78$). Kirkwood og Westheimer (1938) har indført en såkaldt effektiv dielektricitetskonstant, der foruden mediets dielektricitetskonstant afhænger af en antaget form af molekylet og en antaget indre dielektricitetskonstant for dette. De har med en sådan modifikation af Bjerrums ligning været i stand til at opnå god overensstemmelse mellem de afstande, der fra modeller kan skønnes at være mellem carboxylsyregrupperne, og de, der beregnes udfra dissociationskonstanterne, men modifikationen af Bjerrums oprindelige ligning indeholder nu parametre, der ikke umiddelbart lader sig fastlægge.

En interessant forlængelse af beregningerne, hvorved de også kommer til at omfatte virkningen af substitution i monocarboxylsyrer med radikaler, der er dipoler, er beskrevet af Westheimer (1939). Den ligning, der bruges ved beregningerne, er i hovedsagen den samme som Bjerrums, men den indeholder nu tillige gruppemomentet af substituenten og den vinkel, dipolen danner med en linie fra den proton, der spaltes fra, til midtpunktet af dipolen. Westheimer bruger en udfra molekylstrukturen skønnet dipol til proton afstand og beregner derpå ved hjælp af ligningen forskellen i pK værdi (ΔpK) mellem de usubstituerede og de substituerede syrer. De beregnede ΔpK værdier stemmer udmærket overens med de observerede for hovedparten af de carboxylsyrer, der er refereret. Der er dog to undtagelser. For *p*-methoxy-benzoesyre og *p*-hydroxy-benzoesyre beregnes ΔpK meget nært lig 0. De observerede værdier er omkring 0.30. Westheimer har også beregnet ΔpK

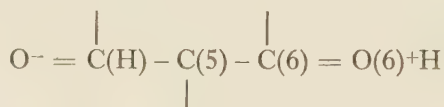
værdier for substituerede phenoler, men finder, at den elektrostatiske teori ikke kan gøre rede for syrestyrkerne. Han skriver, at teorien er uanvendelig for molekyler, hvis dipolmoment ikke er den vektorielle sum af gruppemomenter. Westheimer anfører, at det klassiske eksempel på vekselvirkning mellem dipolare grupper er p-nitroanilin, hvori dipolmomentet er større end summen af gruppemomenterne. Endvidere anfører han, at afvigelsen har været forklaret med antagelse af, at p-nitroanilin er en resonanshybrid af følgende strukturer



Denne antagelse er i god overensstemmelse med den molekylstruktur, Trueblood, Goldish og Donohue (1961) har fundet. I denne bestemmelse er C(2) – C(3) og C(5) – C(6) bindingerne fundet signifikant kortere (0.02 Å) end de øvrige C – C bindinger.

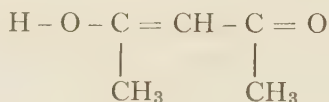
7.5 Andre organiske syrers styrke. Forfatterne til afhandlingerne om ascorbinsyre, tetronsyre og dialursyre (refereret i afsnit 4.2, 4.3 og 4.4) forklarer syrestyrken af disse forbindelser ved resonansstabilisering. Klarest udtrykker Bolton det (om dialursyre). Han skriver:

„... the conventional formula is only an approximate description of a molecule whose bonds are intermediate in character. The C(6)–O(6)(H) bond (1.308 Å, min tilføjelse) in particular must have a considerable double-bond character and this can only arise from resonance involving contributions from charged forms such as

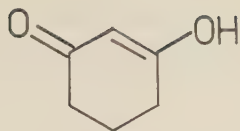


which shorten C(6)–O(6) and enhance the release of H(6).“

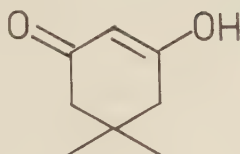
Den samme forklaring giver Schwarzenbach og Lutz (1940) på syrestyrken af enolformen af acetylacetone



der har syrestyrken 8.94, af dihydroresorcinol



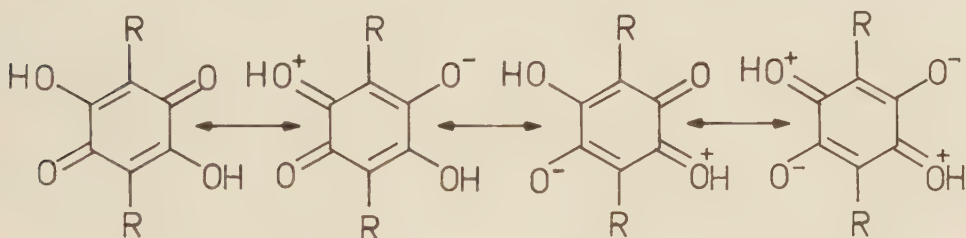
der har syrestyrken 5.25 og af dimedon



med syrestyrken 5.25. Strukturbestemmelse af de sidste tre stoffer har desværre ikke været foretaget.

Jeg har selv brugt lignende forklaringer for bindingsforhold i og syrestyrke af chloranilsyre.

Til valensstrukturen af hydroxyquinoner skulle følgende strukturer bidrage



Disse giver i lighed med det ovenfor om carboxylsyrer beskrevne en positiv ladning (relativ) på hydroxylgruppens oxygenatom, med en svækkelse af OH bindingen til følge. Medens det er vanskeligt at afgøre, om mesomeri er involveret i de udisso-cierede carboxylsyrs struktur, gør resultaterne af hydroxyquinonbestemmelserne det plausibelt at anvende en model, der indeholder mesomeribegrebet. En mesomer struktur, der er et vejet middel af ovenstående strukturer, forudsiger foruden øget syrestyrke (det er den jo konstrueret til) tillige en vis dobbeltbindingskarakter af C-C bindingerne øverst og nederst i valensstrukturene. I fluoranilsyre- og chloranilsyrestrukturbestemmelserne er en af disse bindinger fundet at være lidt længere end en sædvanlig dobbeltbinding og den anden at være lidt kortere end en sædvanlig enkeltbinding. Afbilder man de korte C-C afstande mod de lidt lange C = C

afstande (for de stoffer, der indeholder $\text{O} = \text{C} - \overset{\textstyle |}{\text{C}} = \text{C} - \text{OH}$ systemet), får man

det i fig. 7-2 viste diagram, der, selvom tendensen hænger i forskelle, der er på

grænsen af den experimentelle usikkerhed, taget som et hele viser, at til en forkortelse af enkeltbindingerne på 2 svarer en forlængelse af dobbeltbindingerne på 1. Dette forhold er i overensstemmelse med Lides' (1962) bemærkning om, at forlængelsen af kulstof dobbeltbindinger ved konjugation er ekstremt lille. Afbilder man for de samme stoffer $C-(OH)$ afstandene mod $C=O$ afstandene, får man det i fig. 7-3 viste diagram; også her er der gode grunde til at antage en lineær sammenhæng mellem afstandene. Her er forholdet 1 : 1; til en forkortelse af $C-(OH)$ afstanden på 1 svarer en forlængelse af $C=O$ afstanden på 1. Carbonyl $C-O$ afstandens variation ligger indenfor de grænser 0.01 – 0.02 Å, Bak og Hansen-Nygaard (1960) har angivet for forlængelse af $C=O$ bindinger ved konjugation. Det sparsomme experimentelle materiale gør imidlertid dette fingerpeg om mesomeri som mulig model til systematisering af syrers styrke lidet tungtvejende.

For at få mere experimentelt materiale inkluderet kan man undersøge, om en strukturmæssig detalje varierer på entydig måde med syrestyrken, en detalje, fordi det er vanskeligt at få en enkelt talmæssig repræsentation af den ganske strukturbestemmelses resultater. Detaljen kan naturligvis kun omfatte et bindingsforhold mellem grundstoffer, der findes i alle de stoffer, man ønsker at prøve på at sætte i sammenhæng.

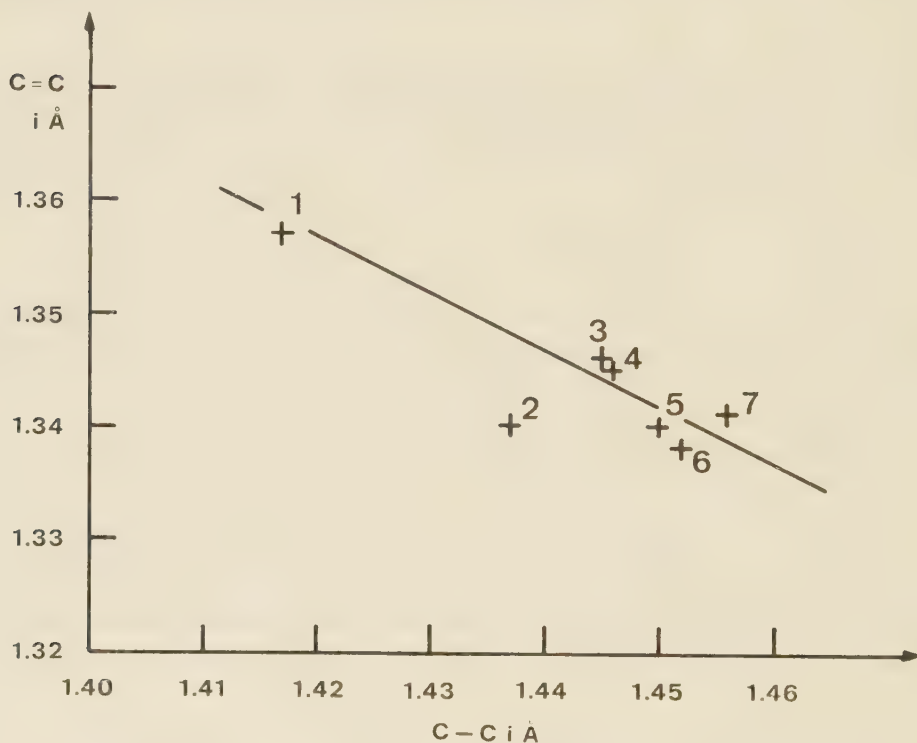


Fig. 7-2. Afbildning af $C=C$ afstande mod $C-C$ afstande for: 1. dialursyre, 2. α -methyltetronsyre, 3. chloranilsyre vandfri, 4. chloranilsyre dihydrat, 5. α , γ -dimethyltetronsyre 6. ascorbinsyre, 7. fluoranilsyre

De stoffer, jeg har valgt ud, er de organiske syrer, der ikke er carboxylsyrer, som jeg har fundet strukturbestemmelser og syrestyrkebestemmelser af. Stofferne har elementerne kulstof, ilt og brint fælles. Et andet fællestræk er, at den proton, der spaltes fra, sidder ved et oxygenatom. Det er derfor et naturligt valg at lade den strukturmæssige detalje bestå i et bindingsforhold ved dette oxygenatom. Naturligst ville det være at vælge O – H bindingsafstanden. Relationen mellem dennes længde og syrestyrken af de stoffer, den indgår i, må være af fundamental betydning for, hvordan man atomistisk skal opfatte syredissociationsprocessen. Der kendes kun få strukturer, hvori O – H bindingsafstande er bestemt med god nøjagtighed. Disse afstande synes ikke at udvise nogen konsekvent variation med syrestyrken.

Det strukturmæssige træk, jeg har valgt at sætte i relation til syrestyrken, er C – (OH) bindingsafstanden. Gennem dette valg er undersøgelsen blevet begrænset til organiske syrer. Til gengæld er der opnået, at netop den binding, der virker som gennemgangsled for molekylstrukturmæssig indflydelse på protonens fraspaltning, undersøges.

I fig. 7-4 er C – (OH) afstandene for 23 stoffer afbildet mod stoffernes syrestyrke

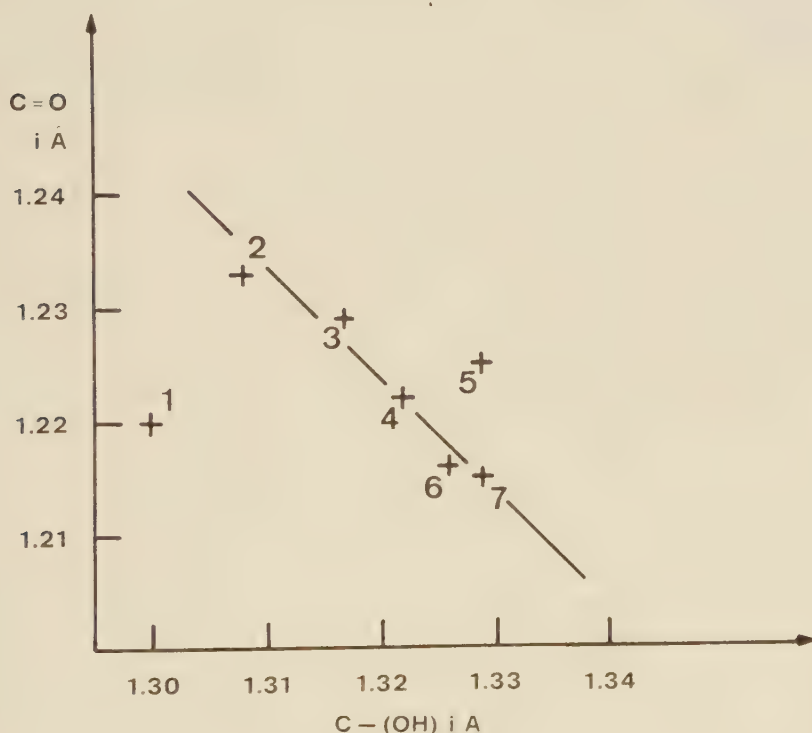


Fig. 7-3. Afbildning af C = O afstande mod C-(OH) afstande i : 1. α , γ -dimethyltetronsyre, 2. dialursyre, 3. chloranilsyre dihydrat, 4. chloranilsyre vandfri, 5. α -methyltetronsyre, 6. fluoranilsyre

Tab. 7-3. pK værdier og C-OH afstande i Å (spredningen i parentes) for 23 syrer. I sidste kolonne mrk. Δl er differensen mellem observerede bindingslængder og bindingslængder aflæst på fig. 7-4 angivet.

	pK	C-OH Å	Metode X for røntgen E for elektrondiffraction M for mikrobølge N for neutrontdiffraction	Δl Å
1. Chloranilsyre	{ 1.09 2.42	1.320 (0.007)	X	+0.025
2. Fluoranilsyre	{ 1.40 3.30	1.329 (0.005)	X	+0.031
3. Dialursyre	2.83	1.308 (0.004)	X	-0.003
4. α , γ -dimethyl- tetronsyre	4.0	1.30 (0.02)	X	-0.021
5. Ascorbinsyre	{ 4.04 11.34	1.326 (0.003)	X	+0.005
6. α -methylnetronsyre	4.19	1.329 (0.003)	X	+0.006
7. Tetrahydroxy-p- benzoquinon	{ 4.8 6.8	1.344 (0.005)	X	+0.015
8. Ellagsyre	6.6	1.337 (0.006)	X	-0.008
9. β -p-nitrophenol	7.1	1.361 (0.003)	X	+0.011
10. Phloroglucinol	{ 7.97 9.23	1.373 (0.006)	X	+0.015
11. Tropolon	8.12	1.329 (0.008)	X	-0.030
12. Tetrachlor- hydroquinon	9.0	1.337 (0.009)	N	-0.030
13. Resorcinol	{ 9.20 11.27	1.378 (0.008)	X	+0.009
14. Pyrocatechol	{ 9.25 12.37	1.372 (0.003)	X	+0.007
15. p-chlorphenol	9.38	1.39 (0.02)	X	+0.019
16. Hydroquinon	{ 9.91 11.56	{ 1.381 (0.006) 1.393 (0.006)	{ X X	{ +0.006 +0.018
		1.383 (0.010)	X	+0.007
17. Phenol	9.98	{ 1.364 () 1.379 (0.001)	{ M M	{ -0.012 +0.004
18. Hydrogenascor- bination	11.34	1.384 (0.005)	X	-0.004
19. Trifluorethanol	11.4	1.41 (0.05)	E	+0.022
20. β -D-glucose	12.2	1.383 (0.004)	X	-0.013
21. α -D-glucose	12.2	1.389 (0.006)	N	-0.007
22. Methanol	16.6	1.428 (0.003)	E	-0.008
23. Ethanol	19.1	1.43 (0.02)	E	-0.028

Ref. (1a betyder ref. til værdien for pK af stof nr. 1, 1b betyder ref. til bindingslængden for stof nr. 1). 1a Stability Constants (1964), 1b A I, A II Andersen (1967), 2a Wallenfels og Friedrich (1960), 2b App. 1.3, 3a Richardson og Cannan (1929), 3b Bolton (1965), 4a Haynes og Plimmer (1960), 4b

Lawrence og MacDonald (1969), 5a Stability Constants (1964), 5b Hvoslef (1968), 6a Haynes og Plimmer (1960), 6b App. 1.5, 7a Preisler, Berger og Hill (1947), 7b Klug (1965), 8a Sunthakar og Jatkar (1938), 8b Mathieson og Poppleton (1968), 9a Stability Constants (1964), 9b Coppens og Schmidt (1965), 10a Sunkel og Staude (1968), 10b Maartmann-Moe (1965), 11a Stability Constants (1964), 11b Shimanouchi og Sasada (1970), 12a Egen titrering, 12b Sikka og Chidambaram (1967), 13a Sunkel og Staude (1968), 13b Ito, Minobe og Sakurai (1970), 14a Sunkel og Staude (1968), 14b Brown (1966), 15a Judson og Kilpatrick (1949), 15b Shipley og Wallwork (1967), 16a Sunkel og Staude (1968), 16b Sakurai (1968), Maartmann-Moe (1966), 17a Stability Constants (1964), 17b Sakurai (1968), Pedersen, Larsen og Nygaard (1969), Forest og Daily (1966), 18a Stability Constants (1964), 18b Hvoslef (1969), 19a Henne og Pelley (1952), 19b Livingstone og Vaughan (1956), 20a Michaelis (1913), 20b Chu og Jeffrey (1968), 21a Michaelis (1913), 21b Brown og Levy (1965), 22a Bjerrum, Unmack og Zechmeister (1924), 22b Kimura og Kubo (1959), 23a Danner og Hildebrand (1922), 23b Interatomic Distances (1958).

(pK). Punkterne er mærkede med tal, der refererer til den nummerering, stofferne har i tab. 7-3. Der er tre punkter for phenol (nr. 17), og for hydroquinon (nr. 16) er der to. Af disse stoffer findes, som det fremgår af tab. 7-3, henholdsvis tre og to strukturbestemmelser.

Det fremgår af fig. 7-4, at der for en overvejende del af stofferne er en sammenhæng mellem syrestyrken og C - (OH) afstanden. Om det er nøjagtigt den lineære sammenhæng, der er skitseret ved den rette linie i afbildningen, er svært at afgøre; men en lineær sammenhæng synes i en første tilnærmelse at være en rimelig antagelse. Hældningskoefficienten for linien er 110 (pK enheder) ($\text{\AA}^{-1}$).

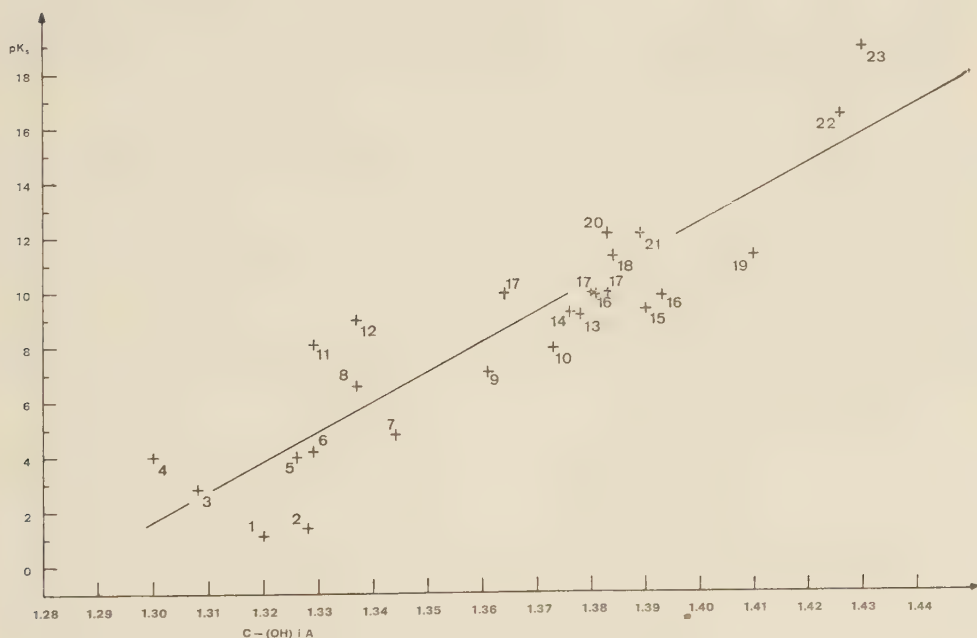


Fig. 7-4. Afbildning af C-(OH) afstande mod pK_s værdier for 23 syrer. Tallene henviser til nummereringen i tab. 7-3

Tager man de eksperimentelt bestemte pK værdier for givne, d.v.s. gør man usikkerheden i bindingslængdebestemmelserne ansvarlig for afvigelsen fra den rette linie, får man de i tab. 7-3 opførte forskelle mellem kurveafløste og eksperimentelt bestemte C – (OH) afstande (Δl). Alle stofferne har Δl værdier meget tæt ved den eksperimentelle usikkerhed på bindingslængdebestemmelserne. Den C – (OH) afstand, der er anvendt i fig. 7-4 for α -methyltetronsyre, er ikke MacDonald og Alleynes værdi (refereret i afsnit 4.3), men den, der er fundet ved min genbestemmelse. En summarisk redegørelse for genbestemmelsen er givet i App. 1.5.

Efter at have set en sammenhæng mellem syrestyrke og C – (OH) afstande er det naturligt at undersøge, om der er en sammenhæng mellem syrestyrke og C – O afstande i salte af stoffer som dem, der er omfattet af tab. 7-3. I fig. 7-5 er dette gjort. Her er C – O afstande afsat som funktion af stoffernes pK værdier. Punkterne er mærkede med tal, der refererer til tallene udfor stoffernes navne i tab. 7-4. Samlingen af punkter synes i hvert fald i første tilnærmelse at kunne støtte en antagelse af en lineær sammenhæng. Hældningen af linien er 135 (pK enheder) ($\text{\AA}^{-1}$). I sidste kolonne af tab. 7-4 er opført Δl værdier, der er beregnet på samme måde som Δl værdierne i tab. 7-3. Det fremgår, at der er god overensstemmelse mellem kurveafløste værdier og de eksperimentelt bestemte afstande.

Det er et interessant træk, at linien for saltene i fig. 7-5, såvidt det med de foreliggende data kan afgøres, næsten er parallel med den for syrerne.

For stofferne i den øverste ende af tab. 7-4 er det karakteristisk, at deres anioner har en meget høj symmetri. Det synes at være en regel, at en syre ikke er virkelig stærk, medmindre dens anion har meget høj symmetri. For nogle af anionerne er der endvidere stærk korrelation mellem C – O afstanden og nabo C – C afstanden. Dette gælder for de stoffer, der som syrer har alternerende dobbeltbindingssystem



bildet mod hinanden i fig. 7-6. Det ses, at der er en lineær sammenhæng med hældningen – 1.

Kvantitative relationer mellem strukturelle træk ved molekyler og disses målelige kemiske egenskaber er sjældent fundet. Der er utvivlsomt mange årsager hertil. I det følgende skal nogle grunde, der er fremgået af mit arbejde gives.

1. Det fremgår af tab. 7-3, at det strukturelle træk, jeg har valgt at systematisere efter, kun netop skelneligt varierer med syrestyrken. Forskellen på C – (OH) afstanden i den stærkeste syre (chloranilsyre pK 1.09) og i den svageste syre (ethanol pK 19.1) er 0.11 $\text{\AA}$. Præcisionen i bindingslængder (i ikke helt små molekyler) er omkring 0.01 $\text{\AA}$, ca. 1/10 af den totale variation. Ved kemiske metoder kan man uden større vanskeligheder bestemme pK værdier med en præcision på 0.5 pH enheder.

2. C – O bindinger kan uden at afvige signifikant i længde være helt forskellige i kemisk henseende. Fra diskussionen af resultater af en strukturunder-

Tab. 7-4. pK værdier og C-O afstande i Å (spredningen i parentes) for nogle salte. I sidste kolonne mrk. Δl er differensen mellem observerede bindingslængder og bindingslængder aflæst på fig. 7-5 angivet.

	pKs	C-O Å	Δl Å
1. Hydroniumnitranilat	pK ₂ = - 0.5	1.229 (0.002)	0.001
2. Hydroniumcyanilat	pK ₂ = - 0.48	1.241 (0.006)	0.011
3. Ammoniumpikrat og kaliumpikrat	pK = 0.4	1.241 (0.006)	0.004
4. Ammoniumchloranilat	pK ₂ = 2.42	1.248 (0.007)	0.004
5. Kaliumsquarat	pK ₂ = 3.00	1.259 (0.007)	0.002
6. Ammoniumcroconat	pK ₂ = 4.0	1.266 (0.011)	0.001
7. Natriumascorbinat	pK ₁ = 4.04	1.287 (0.005)	0.022
8. Kaliumsalt af 2,5 dihydroxy-p-benzoquinon	pK ₂ = 5.2	1.275 (0.02)	0.001
9. Natriumtropolonat	pK = 7.0	{ 1.282 (0.011) 1.284 (0.005)	{ 0.006 0.004 }
10. Kalium-o-nitrophenolat	pK = 7.23	1.281 (0.006)	0.009
11. Ceriumacetylacetonat	pK = 8.94	1.29	0.012

Ref. (1a betyder syrestyrkereference for stof nr. 1, 1b betyder bindingslængdereference for stof nr. 1.) 1a Schwarzenbach og Suter (1941), 1b Tab. 5-2, 2a Wallenfels og Bachmann privat meddelelse (1970), 2b Fig. 5-7, 3a Pearce og Simkins (1968), 3b Maartmann-Moe (1969), 4a Stability Constants (1964), 4b A III Andersen (1967), 5a Park, Cohen og Lacher (1962), 5b Macintyre og Werkema (1964), 6a Carpeni (1938), 6b Baenziger og Hegenbarth (1964), 7a Stability Constants (1964), 7b Hvorslev (1969), 8a Schwarzenbach og Suter (1941), 8b Kulpe og Dähne (1968), 9a Bryant, Fernellius og Douglas (1953), 9b Sasada og Nitta (1956), Shiono (1961), 10a Judson og Kilpatrick (1949), 10b App. 1.4, 11a Schwarzenbach og Lutz (1940), 11b Matcović og Grdenić (1963).

søgelse skal følgende citeres i oversættelse (uden litteraturangivelse, idet det kun er, fordi C - O afstande nævnes, den fremdrages her; vedrørende andre afstande findes mange eksempler på analoge diskussioner): „Længden af bindingen mellem C og O er den samme som den, der er fundet i mange ketoner, aldehyder og carboxylsyrer og deres salte“. Udsagnet er korrekt, men intetsigende i kemisk henseende, fordi usammenlignelige stofkategorier slås sammen. En lignende diskussion kunne være: C - O afstanden i phenolation afviger ikke signifikant fra C - (OH) afstanden i chloranilsyre (desværre hypotetisk, fordi phenolationens struktur ikke er kendt).

3. Det kan være vanskeligt at separere de parametre, der ønskes undersøgt. De strukturelle træk, der holdes ansvarlige for variationer i syrestyrke, er induktiv virkning, feltvirkning og mesomeri. Der er ikke grund til at antage, at kun en enkelt af disse er virksomme. Syrestyrken, som den måles i et eller andet medium, er et udtryk også for enthalpi- og entropisolvatiseringsleddenes bidrag til ΔG for dissociationsprocessen, led, hvis relation til strukturen af stoffets molekyler i fast fase eller gasfase, det er vanskeligt at udgranske. Det skulle være muligt at korrigere for disse virkninger gennem eksperimentelt bestemte størrelser.

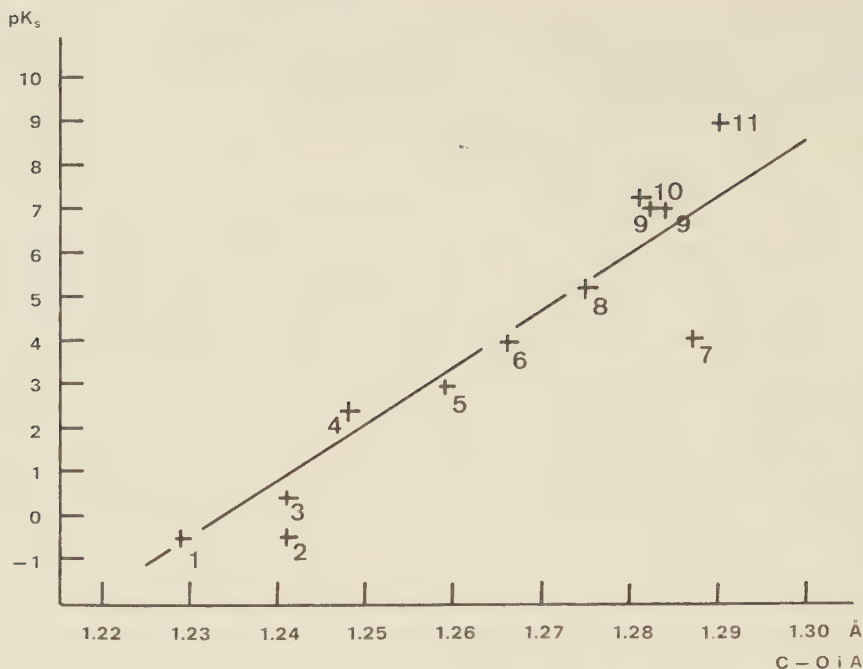


Fig. 7-5. Afbildning af C-O afstande mod pK_s værdier for 11 salte. Nummereringen henviser til tab. 7-4

4. Den kemiske information (måling) får man hyppigst fra opløsninger af stofferne. I sådanne opløsninger, hvor molekylerne er i helt andre omgivelser end i fast fase, kan molekylerne have en struktur, der afviger fra den, der er bestemt ud fra krystaller. Vedrørende omgivelsernes virkning henvises til afsnit 5.7, hvor den quinonlignende struktur af nitranilat- og cyananilation er henført til en sådan virkning af omgivelserne.

Det er måske, når alt kommer til alt, ikke så forbavsende, at der kun er fundet få kvantitative relationer mellem den detaljerede struktur af molekyler og deres målelige kemiske egenskaber.

Medens der afgjort er en relation mellem syrestyrke og C - (OH) afstande i syrerne og C - O afstande i saltene, er der ikke taget stilling til, om der altid er en sammenhæng mellem C - O afstande og den grad af resonans, der er involveret i syrerne. Havde undersøgelsen gået ud på at undersøge, om der er resonans involveret, ville der uomtvisteligt blandt de 23 stoffer i tab. 7-3 være nogle, der ikke burde medtages. Disse er alkoholerne. Methanol og ethanol er så svage syrer, at de repræsenterer den yderste grænse for, hvad man vil acceptere som syrer. Samsvarende hermed er deres C - O afstande de længste, der er rapporteret (epoxiders undtagen). Man kan forsvare deres medtagelse med, at de repræsenterer den ene grænse i definitionsområdet for syrer og resonans (ingen syrestyrke - ingen resonans). Det er vanskeligere at retfærdiggøre, at trifluorethanol er taget med. Den

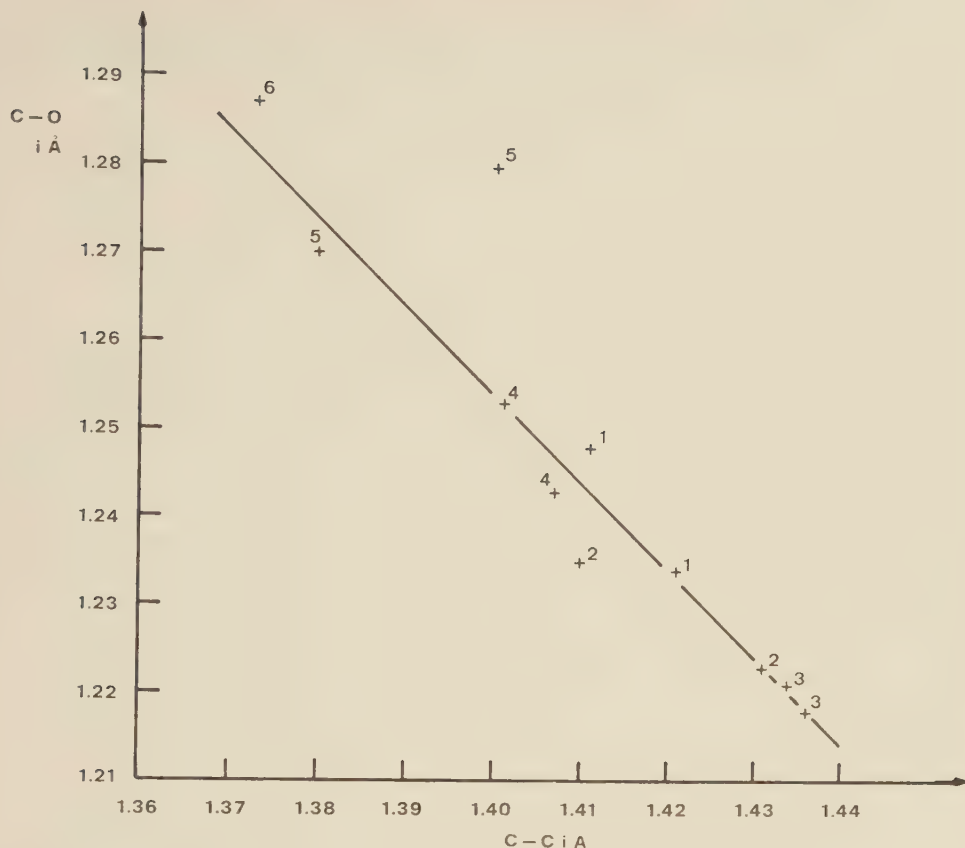


Fig. 7-6. C-O afstande versus C-C afstande i salte (2 par for hvert af stofferne 1-5).

1. Cyananilation i hydroniumsalt

2. Nitranilation i hydroniumsalt

3. Nitranilation i ammoniumsalt

5. Anion i kaliumsalt af 2,5-dihydroxy-p-benzoquinon

6. Ascorbination

gængse forklaring på dette stofs syrestyrke (10^8 gange stærkere end ethanol) er induktiv effekt – ikke resonans. Det er også svært at forsvare, at glucose er inkluderet i materialet. Bindningen til den hydroxylgruppe, der er knyttet til det anomere kulstofatom i de sukkerarter, der er lavet strukturbestemmelse på, er altid fundet at være kortere (1.38 Å) end de andre C – (OH) bindinger (1.42 Å). Dette er interessant set i sammenhæng med, at en OH gruppe er mere sur ($pK = 12$) end de øvrige. Det foreslås, at det er OH gruppen ved det anomere kulstofatom, der har forøget syrestyrke. Desværre er alkoholaters struktur ikke kendt. Det ville være betydningsfuldt at vide, om deres C – O afstande stemmer med den tendens, der er fundet for stofferne i fig. 7-4. Især ville det være interessant at få undersøgt, om linierne i fig. 7-4 og fig. 7-5 for høje pK værdier og C – O afstande har det næsten parallelle forløb, der er skitseret.

Appendices

App. 1.1. Hydroniumnitraniat (nitraniisyre hexahydrat). Ved undersøgelserne af hydroniumnitraniat (beskrevet i A V) var det ikke muligt af finde hydrogenatomernes pladser. For at få en bestemmelse af hydrogenbindingssystemet er strukturen genbestemt med diffractometerdata. En vidtgående beskrivelse af de eksperimentelle detaljer vedrørende indsamlingen af disse skal forbigås her.

Den krystal, der blev brugt, var fremstillet ved langsom inddampning af en opløsning af hydroniumnitraniat i acetone (se afsnit 2.2). Krystallen var med god tilnærmelse en kubus med kantlængden 0.3 mm. Data blev indsamlet med zirconiumfiltreret molybdæn stråling. Den integrerede intensitet blev målt ved $\theta/2\theta$ drejemetoden. Baggrundsstrålingen målt på begge sider af integrationsintervallet. Dette var 1.6° . Efter hver femtende måling blev 0 8 0 refleksionens intensitet be-

Tab. App. 1-1. Parametre for hydroniumnitraniat (for atomernes nummering se fig. 6-3).

(a) Stedparametre i brøkdele akselængder $\times 10^4$, σ er spredningen.

	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
C(1)	1510	5	624	1	699	2
C(2)	156	5	107	1	1592	2
C(3)	1393	5	565	1	9143	2
O(1)	4968	5	1613	1	688	2
O(2)	1920	6	1431	1	2554	2
O(3)	91	5	114	1	2934	1
O(4)	2400	6	1000	1	8294	2
N(1)	2874	5	1256	1	1353	2
W(1)	2258	6	891	1	5288	2
W(2)	9877	6	2054	1	5544	2
W(3)	6520	5	2303	1	8079	2
H(1)	1090		690		4350	
H(2)	1820		610		6090	
H(3)	730		1430		5470	
H(4)	8900		2240		4780	
H(5)	8450		2070		6440	
H(6)	4540		2360		2740	
H(7)	5000		1900		8480	

(b) Temperaturparametre i Å² fra udtrykket $\exp. - \left\{ \frac{1}{4} \sum \sum B_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right\}$

	B ₁₁	σ	B ₂₂	σ	B ₃₃	σ	B ₁₂	σ	B ₁₃	σ	B ₂₃	σ
C(1)	2.71	0.08	1.61	0.06	1.64	0.06	-0.16	0.05	0.10	0.05	-0.11	0.05
C(2)	2.68	0.08	1.89	0.06	1.55	0.05	-0.11	0.05	0.10	0.05	-0.04	0.05
C(3)	2.74	0.08	1.89	0.06	1.55	0.05	-0.11	0.06	0.07	0.05	0.01	0.05
O(1)	4.56	0.09	2.55	0.06	2.78	0.06	1.34	0.06	0.57	0.05	-0.27	0.05
O(2)	6.40	0.10	2.67	0.06	2.21	0.06	-0.89	0.06	0.96	0.06	-0.86	0.05
O(3)	5.40	0.08	2.46	0.06	1.52	0.05	-1.02	0.05	0.21	0.05	-0.11	0.04
O(4)	5.87	0.10	2.53	0.06	1.84	0.05	-1.56	0.06	0.23	0.05	0.21	0.04
N(1)	3.04	0.07	1.69	0.05	1.80	0.05	-0.06	0.05	0.06	0.04	-0.04	0.04
W(1)	5.40	0.09	3.82	0.07	1.83	0.05	-0.75	0.07	0.16	0.05	0.15	0.05
W(2)	5.45	0.10	3.71	0.08	2.98	0.07	-0.29	0.07	0.26	0.07	0.07	0.05
W(3)	4.59	0.09	2.71	0.06	2.98	0.06	0.01	0.06	0.18	0.05	0.83	0.05
H(1)	3.65		3.65		3.65				0.27			
H(2)	-		-		-				-			
H(3)	-		-		-				-			
H(4)	-		-		-				-			
H(5)	-		-		-				-			
H(6)	-		-		-				-			
H(7)	-		-		-				-			

stemt. Disse målinger blev brugt til at beregne de skalafaktorer, der bringer hver gruppe på 15 reflekser på samme målestok som de øvrige grupper.

Alle reflekser inden for θ området $2.5^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ blev målt. Af de 1999 mulige reflekser i dette område havde de 1031 en intensitet, der var større end det dobbelte af spredningen på måletallet. De 1031 refleksers intensitet blev omregnet til strukturfaktorer.

Det indsamlede datamateriale indgik i en to gange gentaget mindste kvadraters forfining af de strukturparametre, der var opnået i A V arbejdet. Slut R værdien var 0.059 (vejet R værdi 0.077). Disse beregninger blev foretaget på NEUCC med programsystemet X-RAY 1963. Herefter blev en differenssyntese beregnet. I denne kunne hydrogenatomerne med sikkerhed lokaliseres, men de aflæste positioner er naturligvis ikke ret nøjagtige. Med hydrogenpositioner som aflæst på differenssyntesen og isotrope temperaturfaktorer for hydrogenatomerne på 3.65 Å² som faste parametre blev der foretaget en mindste kvadraters forfining, hvori som tidligere de tunge atomers positionsparametre og anisotrope temperaturfaktorer blev varieret. Den beregning resulterede i de parameterværdier, der er opført i tab. App. 1-1. R værdien efter beregningen var 0.049 (den vejede R værdi 0.065).

Denne genbestemmelse afviger ikke betydningsfuldt fra den oprindelige bestemmelse. Molekylgeometrien, som den nu er bestemt, er i tab. 5-2 sammenlignet med A V bestemmelsen. Det ses af tabellen, at de to bestemmelser inden for forsøgsnøjagtigheden er overensstemmende. Nitrilationens atomers afstande fra planer lagt gennem ionen er opført i tab. 5-1.

App. 1. 2. Strukturbestemmelse af hydroniumcyananilat (cyananilsyre hexahydrat). Af de krystaller, hvis fremstilling er beskrevet i afsnit 2.3, blev der taget nulte og første laglinie Weissenbergdiagrammer. Disse viste følgende betingelser for refleksion:

$$\begin{array}{ll} 0\ k\ 0 & k = 2n \\ 0\ k\ 1 & \text{ingen betingelser} \\ 0\ 0\ 1 & l = 2n \\ 1\ k\ 0 & \text{ingen betingelser} \\ 1\ 0\ 1 & l = 2n \\ 1\ k\ 1 & \text{ingen betingelser} \end{array}$$

Rumgruppen er dermed bestemt til $P\ 2_1/c$.

Med de gitterkonstanter, der var beregnet fra Weissenbergdiagrammerne som udgangsparametre, blev pulverdiagrammet indiceret. Gitterkonstanterne blev tilpasset ved mindste kvadraters metode med programmet REFBASE II (Leonardsen (1965)). I tab. App. 2–11 er de observerede og beregnede $\sin^2 \theta$ værdier opstillet. Gitterkonstanterne, bestemt ved denne metode, havde følgende størrelser: $a = 3.567$ (0.001), $b = 19.961$ (0.005), $c = 8.927$ (0.002) Å; $\beta = 92.51^\circ$ (0.02), (værdier i parentes er spredninger).

Krystallernes massefylde blev bestemt ved svævemetoden i chloroform-benzen blanding. Gennemsnittet af de tre foretagne bestemmelse er 1.554 g cm^{-3} (med ± 0.016 som maksimale afvigelse). En massefylde beregnet ud fra de ovenfor anførte gitterkonstanter under antagelse af 6 mol krystalvand pr. mol cyananilsyre giver værdien 1.563 g cm^{-3} . Vægttabet ved tørring over phosphorpentoxid i vacuumekssikkator er fundet at være 35.4 %. For hexahydratet er det beregnede vandindhold 36.2 % (til den eksperimentelle bestemmelse af vandindholdet var der 38.1 mg af hexahydratet til rådighed. Vejningerne blev udført på en almindelig analytisk vægt). Ved fri henstand optager tørret cyananilsyre fugtighed fra luften, indtil det atter er hexahydrat.

Med intensiteter, der var bestemt fotometrisk på integrerede 0 laglinie Weissenbergfilm og korrigeret med Lorentz og polarisationsfaktorer, blev en Patterson-projection langs a-aksen beregnet. Denne mindede så meget om Patterson-projectionen langs a-aksen i hydroniumnitrilat, at det blev besluttet at beregne en elektrontæthedsprojection ud fra de 30 største strukturfaktorer tildelt den fase, de tilsvarende strukturfaktorer havde i hydroniumnitrilatstrukturen. I denne projection kunne 7 atompositioner tydeligt aflæses. Strukturfaktorer beregnet for alle observerede reflekser med disse atompositioner gav $R = 0.47$. En efterfølgende elektrontæthedsberegning gav de resterende atomers positioner (med undtagelse af hydrogen). Yderligere forfining ved Fourier metoder resulterede i en R værdi på 0.19.

Der blev nu samlet tredimensionale data på diffractometer. De eksperimentelle betingelser var som beskrevet i App. 1.1 dog med den undtagelse, at der blev brugt

Cu stråling, fordi krystallen, der blev anvendt, var ret lille ($0.05 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}^3$). Alle reflekser inden for området

$$0.05 \leq \frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0.54$$

blev målt.

Inden for dette område er der 852 refleksioner, hvoraf 554 havde en intensitet større end det dobbelte af spredningen på måletallet.

Der blev nu beregnet strukturfaktorer for disse reflekser. I beregningerne indgik de parametre, der var opnået ved det todimensionale arbejde og x koordinater kopieret fra hydroniumnitrilatarbejdet. R værdien var 0.36, og det besluttedes at forsøge mindste kvadrats forfining. I disse beregninger, der blev udført med det ORFLS program, der findes i X-RAY-63, blev positionsparametre og isotrope temperaturfaktorer varieret. Efter fire runder var R værdien 0.088. Der blev nu foretaget to runder mindste kvadrats beregning, hvori tillige anisotrope temperaturparametre blev varierede. R var nu 0.053 (vejet værdi 0.059). På grundlag af slutparametrene fra disse beregninger blev der med de strukturfaktorer, der har $\sin \theta / \lambda \leq 0.45$, beregnet en differenssyntese. Heri kunne de 7 hydrogenatomers positioner med sikkerhed lokaliseres, men de hydrogenpositioner, der er bestemt ud fra differenssyntesen, er naturligvis ikke særlig nøjagtige.

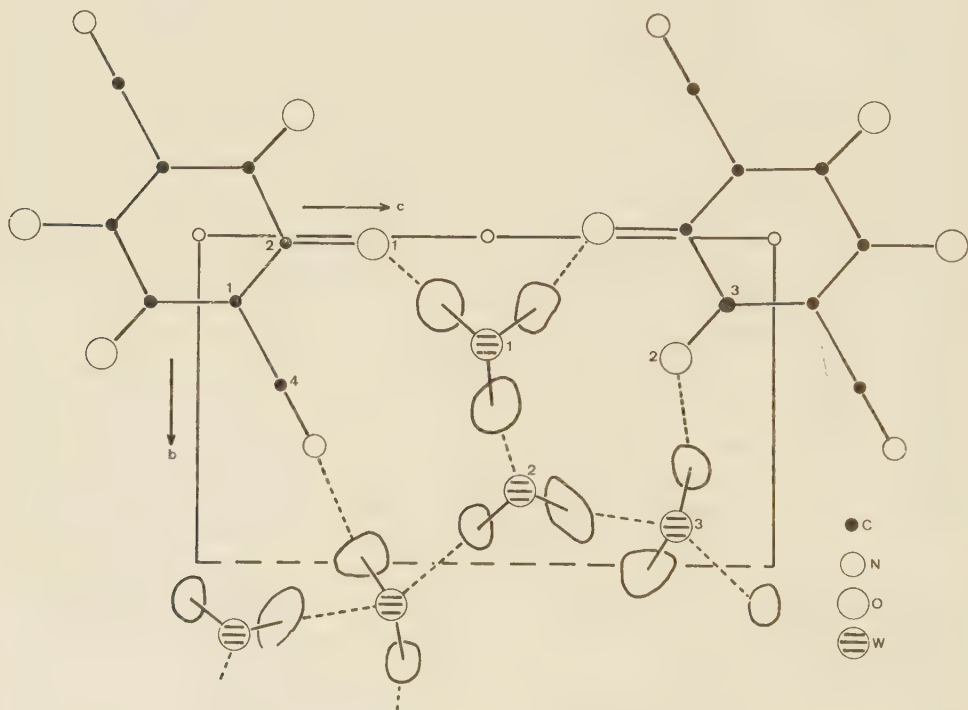


Fig. App. 1-1. Differenssyntese af hydroniumcyananilat

Differenssyntesen findes på fig. App. 1–1, hvor tillige atomernes nummerering kan ses. De parametre, der er fundet for atomerne, findes i tab. App. 1–2.

I afsnit 5.7 er de vigtigste træk af krystal og molekylstrukturen beskrevet. På dette sted er tillige foretaget en sammenligning mellem resultaterne af denne undersøgelse og resultaterne fra hydroniumnitranilat.

Tab. App. 1–2. Parametre for hydroniumcyananilat (for atomernes nummerering se fig. App. 1–1).

(a) Stedparametre ($\times 10^4$) i brøkdele akselængder, σ er spredningen.

	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
C(1)	1395	12	593	2	755	5
C(2)	–215	12	85	2	1616	5
C(3)	1776	12	542	2	9182	5
C(4)	2749	14	1179	2	1508	5
N(1)	3812	13	1641	2	2145	5
O(1)	9493	9	112	2	3003	3
O(2)	3283	9	969	2	8407	3
W(1)	2831	10	848	2	5183	4
W(2)	897	11	2001	2	5673	4
W(3)	7489	11	2221	2	8383	4
H(1)	1450		600		4300	
H(2)	1630		560		6000	
H(3)	1360		1330		5280	
H(4)	9630		2250		4870	
H(5)	9420		2130		6580	
H(6)	5270		2440		2960	
H(7)	5810		1820		8710	

b) Temperaturparametre i Å² fra udtrykket $\exp. -\{\frac{1}{4}\sum\sum B_{ij}h_ih_ja_i^*a_j^*\}$

	B ₁₁	σ	B ₂₂	σ	B ₃₃	σ	B ₁₂	σ	B ₁₃	σ	B ₂₃	σ
C(1)	2.25	0.21	1.94	0.20	1.36	0.18	0.24	0.16	0.01	0.15	- 0.36	0.16
C(2)	2.25	0.22	2.72	0.22	1.39	0.20	0.60	0.18	0.12	0.15	- 0.04	0.16
C(3)	2.08	0.21	1.96	0.19	1.96	0.19	- 0.01	0.18	0.05	0.16	0.08	0.17
C(4)	2.61	0.24	2.50	0.24	1.47	0.19	0.15	0.19	0.23	0.17	0.26	0.19
N(1)	4.38	0.26	2.79	0.21	3.31	0.22	- 0.53	0.18	- 0.24	0.17	- 0.52	0.19
O(1)	3.79	0.17	2.78	0.16	1.59	0.14	- 0.57	0.13	0.21	0.11	- 0.04	0.12
O(2)	3.30	0.17	2.52	0.16	1.95	0.14	- 0.70	0.13	0.37	0.12	0.15	0.12
W(1)	4.16	0.19	3.75	0.17	2.11	0.15	- 0.48	0.15	0.41	0.13	0.06	0.14
W(2)	5.10	0.21	3.60	0.18	3.11	0.17	0.20	0.15	0.22	0.14	- 0.07	0.15
W(3)	3.64	0.18	3.36	0.17	3.60	0.17	0.37	0.14	- 0.26	0.14	0.46	0.14
H(1)	3.32		3.32		3.32				0.14			
H(2)	-		-		-				-			
H(3)	-		-		-				-			
H(4)	-		-		-				-			
H(5)	-		-		-				-			
H(6)	-		-		-				-			
H(7)	-		-		-				-			

App. 1.3. Strukturbestemmelse af fluoranilsyre. Det fluoranilsyrepræparat, der blev anvendt, var stillet til rådighed af dr. Kurt Wallenfels (Universitetet Freiburg i.Br.). Præparatet blev tørret over phosphorpentoxid. Det tørrede præparat omkrystalliseredes af tør petroleumsether. Krystallerne, der blev vundet herved, var korte, røde prismer. Udsat for almindelig laboratorieluft optager de vand, indtil dihydratet er dannet. For at undgå denne vandoptagelse blev krystallerne til enkeltkrystaleksperimenterne smeltet ind i Lindemann kapillarer.

Nøjagtige gitterkonstanter blev bestemt ved indicering af pulverdiagrammer, som beskrevet i App. 2. Gitterkonstanterne, bestemt ved denne metode, har følgende størrelser (værdi i parentes er spredningen):

$a = 8.690 (0.003)$, $b = 5.717 (0.001)$, $c = 7.356 (0.002)$ Å; $\beta = 120.54^\circ (0.02)$.

Krystallernes massefylde blev bestemt ved svævemethoden i bromoform-benzen blandinger. Gennemsnittet af to bestemmelse er 1.871 g cm^{-3} (med 0.008 som afvigelse). En massefylde, beregnet ud fra de fundne gitterkonstanter og under antagelse af to molekyler pr. enhedscelle, giver værdien 1.857 g cm^{-3} .

Weissenberg diagrammer viste, at der er følgende betingelser for refleksion:

$$0 \ k \ 0 \quad k = 2n$$

$$h \ 0 \ 1 \quad h = 2n$$

$$h \ k \ 1 \quad \text{ingen betingelser.}$$

Rumgruppen er hermed bestemt til $P 2_1/a$. Da der kun er to molekyler i enhedscellen, må disse ligge på symmetricentre. Ved strukturbestemmelsen blev der anvendt data indsamlet på et automatisk diffractometer. Indsamlingen skete som

beskrevet under hydroniumnitranilat med den ændring, at der her blev anvendt ω -drejemetoden (d.v.s. faststående tæller, drejende krystal) ved måling af den integrerede intensitet. Alle uafhængige refleksioner i intervallet

$$0.062 \leq \frac{\sin \Theta}{\lambda} \leq 0.59$$

blev målt. I dette interval er der ialt 617 refleksioner. De 536 havde en målelig intensitet.

Strukturen blev bestemt ved symbol additionsmetoden. Bestemmelsen blev foretaget på NEUCC's IBM 7090 maskine med Dewar (1968) programmer. Fortegne-
ne for 102 normaliserede strukturfaktorer, E'er, blev bestemt herved. I en Fouriersyntese, beregnet på grundlag af disse 102 E'er, kunne de fire højeste toppe tydes som to af kulstofatomerne, det ene af oxygenatomerne og fluoratomet. Med fortegn fra strukturfaktorberegninger baseret på koordinater for disse fire atomer blev en Fouriersyntese beregnet. I denne kunne det resterende kulstof og det resterende oxygenatoms koordinater findes. Den fundne struktur blev nu forfinet ved Fourier metoder. Dette resulterede i en R værdi på 0.33. Strukturens forfining afsluttedes ved mindste kvadraters metode. Beregningerne blev foretaget som beskrevet i App. 1.1. Efter at metoden var anvendt to gange med isotrope temperaturfaktorer, var R 0.18. Efter to efterfølgende beregninger, hvori anisotrope temperaturparametre var inkluderet, var $R = 0.070$. I en tredimensional differenssyntese kunne hydrogenatoms placering ses. Til slut blev en mindste kvadraters beregning foretaget. Heri indgik hydrogenets stedkoordinater og dets isotrope temperaturfaktor som faste parametre (100 refleksionen blev udeladt, den var øjensynlig målt forkert). R værdien var efter denne beregning 0.053.

I tab. App. 1-3 er slutparametrene for denne sidste beregning anført, og i tab. 4-1 og tab. 4-2 er fluoranilsyrens molekylgeometri sammenlignet med resultatet af chloranilsyrebestemmelserne.

Tab. App. 1-3. Slutparametre for fluoranilsyre. Atomnummereringen som på fig. 4-7.

(a) Stedparametre ($\times 10^4$) i brøkdele akselængder, σ spredningen.

	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
F	4415	2	1733	3	2390	3
C(1)	4673	3	3269	4	1157	4
C(2)	5864	3	5220	4	2250	4
C(3)	6150	3	6981	4	940	4
O(1)	6630	3	5513	4	4143	3
O(2)	7283	3	8713	4	1962	3
H	7670		8820		3400	

(b) Temperaturparametre i Å² fra udtrykket $\exp. - \{ \frac{1}{4} \sum \sum B_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \}$

	B ₁₁	σ	B ₂₂	σ	B ₃₃	σ	B ₁₂	σ	B ₁₃	σ	B ₂₃	σ
F	4.51	0.09	3.86	0.09	2.89	0.07	-0.65	0.06	1.91	0.06	0.23	0.05
C(1)	3.24	0.10	2.72	0.11	2.42	0.09	0.29	0.08	1.57	0.08	0.57	0.08
C(2)	2.59	0.10	2.88	0.11	1.94	0.08	0.22	0.07	1.02	0.07	0.12	0.08
C(3)	2.91	0.10	2.60	0.11	2.45	0.09	-0.03	0.08	1.38	0.08	-0.14	0.08
O(1)	4.15	0.10	3.82	0.10	2.30	0.08	-0.07	0.07	1.33	0.07	0.18	0.06
O(2)	4.74	0.10	3.66	0.10	2.80	0.08	-1.31	0.07	1.93	0.07	-0.55	0.06
H	3.44		3.44		3.44				1.75			

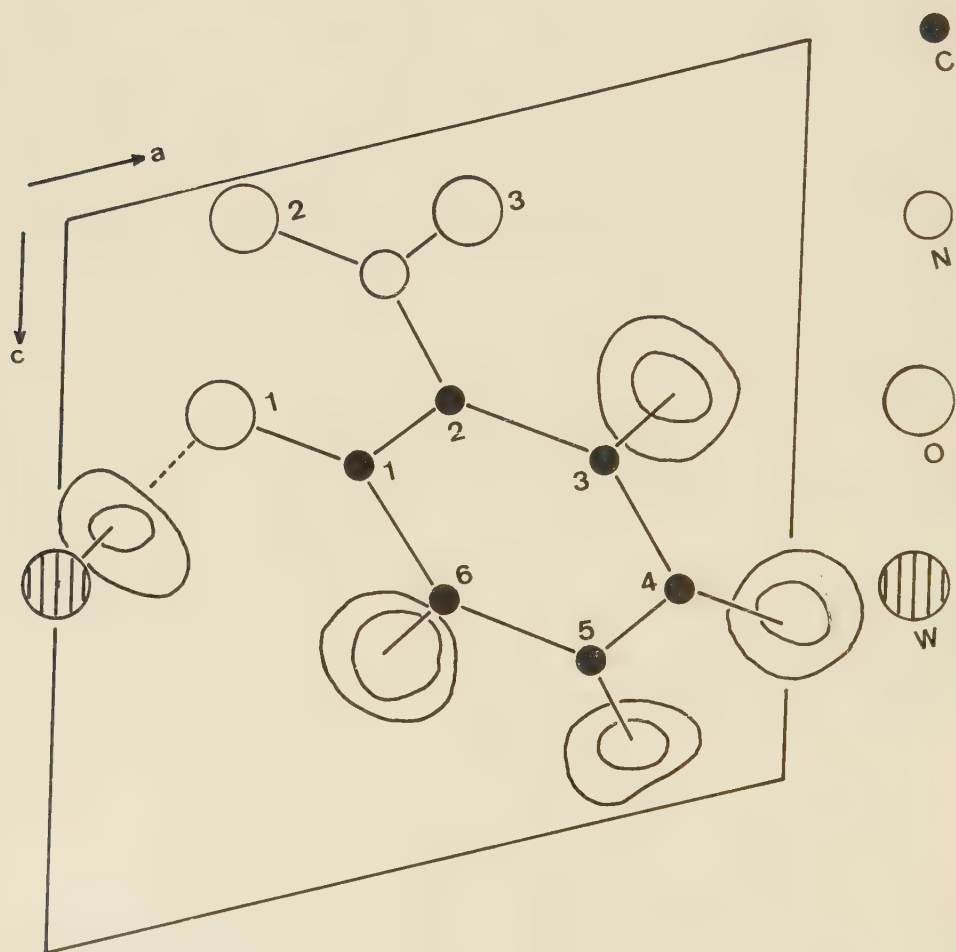


Fig. App. 1-2. Differenssyntese af kalium-o-nitrophenolat

App. 1.4. Genbestemmelse af strukturen af kalium-o-nitrophenolat hemihydrat. Strukturen af kaliumsaltet af o-nitrophenol er bestemt af Richards (1961). I denne strukturbestemmelse indgik 444 observerede strukturfaktorer (h0l og h1l data). Da det forekom nyttigt at inddrage nogle phenolater i diskussionen af relationer mellem molekylstruktur og syrestyrke, er strukturen genbestemt med lidt flere observationer.

Kalium-o-nitrophenolat hemihydrat skiller ud af alkoholiske opløsninger af phenolen ved neutralisation med kaliumhydroxid. Det krystallmateriale, der er anvendt i denne undersøgelse, er fremstillet ved frivillig fordampning af en mættet opløsning af saltet i 90 % ethanol.

Krystallen, der blev anvendt ved indsamling af data, blev lukket inde i et Lindemann kapillar. Krystallen havde følgende kantlængder 0.125, 0.25 og 0.50 mm.

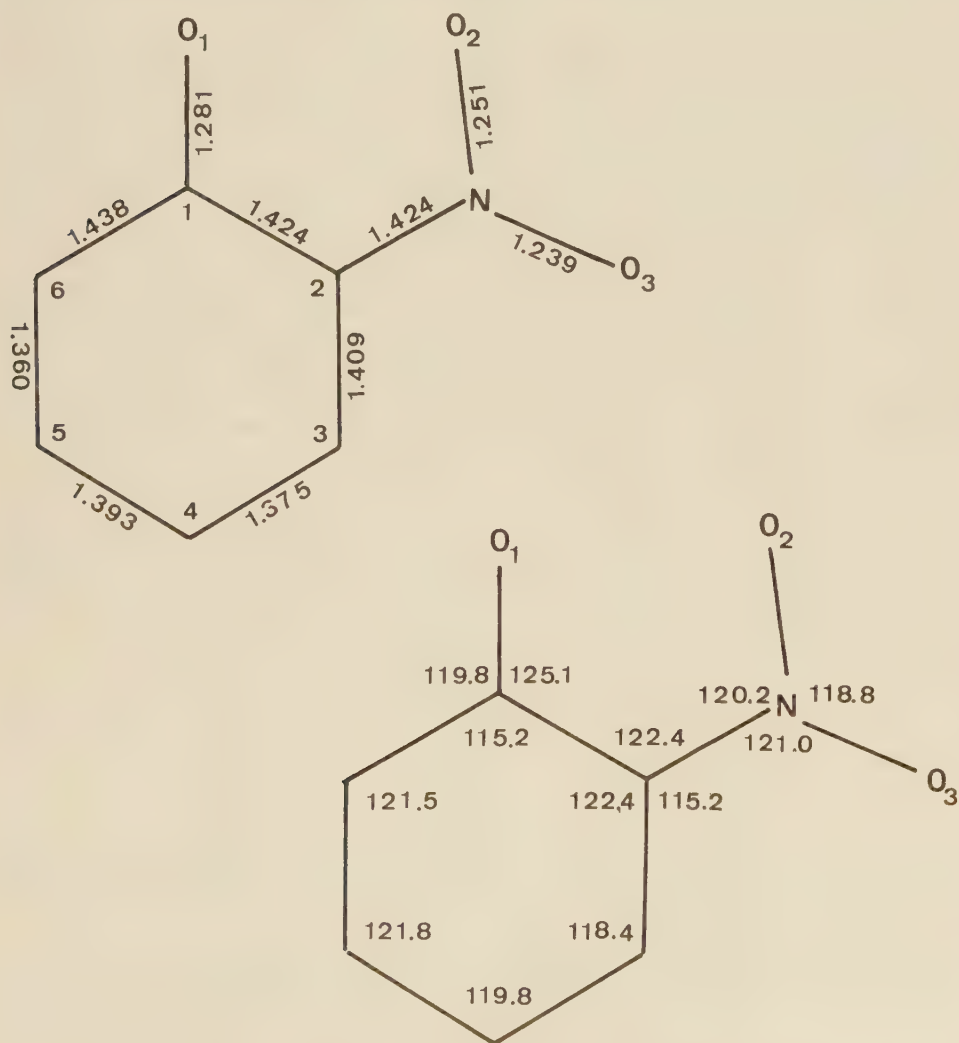


Fig. App. 1-3. Intramolekylære afstande og vinkler i o-nitrophenolation

Med denne krystal blev der optaget rotations- og Weissenbergdiagrammer. Disse viste uds lukninger i overensstemmelse med rumgrupperne Cc og C 2/c. Richards har løst strukturen i C 2/c, fordi en statistisk prøve faldt ud til fordel for den centrosymmetriske rumgruppe.

Krystallernes massefylde blev bestemt ved svævetoden i bromoform-benzen blandinger. Der blev udført to bestemmelser. Gennemsnittet af de observerede massefylder er 1.660 ($\pm$ 0.008) g cm⁻³ (Richards anfører 1.685 g cm⁻³). En massefylde beregnet ud fra de gitterkonstanter, Richards angiver, og under antagelse af 8 kaliumioner, 8 phenolationer og 4 vandmolekyler pr. enhedscelle, giver værdien 1.664 g cm⁻³.

Genbestemmelsen af strukturen blev foretaget med tredimensionale data indsamlet på diffractometer. De eksperimentelle betingelser var som anført for hydroxynitranilat i App. 1.1. Alle uafhængige reflekser inden for området

$$0.061 \leq \frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0.595$$

Tab. App. 1-4. Parametre for kalium-o-nitrophenolat. (For atomernes nummerering se fig. App. 1-3).

(a) Stedparametre ($\times 10^4$) i brøkdeler akselængde, σ spredningen.

	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
K ⁺	416	1	-1839	2	- 770	1
O(1)	540	1	— 872	5	1599	2
O(2)	601	1	3216	6	290	2
O(3)	1370	1	5327	6	610	3
O(4)	0		-4708	7	2500	
N(1)	1090	1	3591	7	893	3
C(1)	1024	2	- 101	8	2181	3
C(2)	1319	1	2027	8	1880	3
C(3)	1857	2	2740	9	2541	4
C(4)	2107	2	1379	11	3525	4
C(5)	1825	2	- 682	10	3858	4
C(6)	1309	2	-1428	9	3223	3
H(1)	180		-3550		2100	
H(3)	2040		4330		2300	
H(4)	2510		1900		3960	
H(5)	2010		-1920		4650	
H(6)	1130		-3230		3520	

blev målt. I dette interval er der ialt 1316 refleksioner, af disse havde 918 en målelig intensitet.

Strukturfaktorberegninger på grundlag af Richards' parametre gav for det observerede materiale en R værdi på 0.13. Dette viser, at Richards' strukturbestemmelse er rigtig. Strukturen blev forfinet ved mindste kvadraters metode. Slut R

værdien var 0.038 (vejet R værdi 0.047). Parametrene er opført i tab. App. 1-4. På grundlag af de fundne parametre blev der med de observationer, der har $\sin \theta/\lambda \leq 0.45$, beregnet en differenssyntese. Denne er vist i fig. App. 1-2. Det ses, at hydrogenatomerne med sikkerhed kan lokaliseres. Af særlig interesse er det, at vandmolekylerne binder to phenolationer sammen ved hydrogenbindinger til oxygenatomerne.

De intermolekylære afstande skal forbigås her, idet genbestemmelsen udelukkende er foretaget for at bestemme o-nitrophenolationens molekylstruktur. Denne er vist i fig. App. 1-3, og i tab. App. 1-5 er talmateriale, der viser ionens planhed.

Tab. App. 1-4.

(b) Temperaturparametre i Å² fra udtrykket $\exp. - \frac{1}{4} \{ \sum \sum B_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \}$

	B ₁₁	σ	B ₂₂	σ	B ₃₃	σ	B ₁₂	σ	B ₁₃	σ	B ₂₃	σ
K ⁺	3.31	0.04	3.20	0.04	3.18	0.04	- 0.23	0.04	0.65	0.03	- 0.18	0.04
O(1)	3.17	0.12	3.95	0.13	3.84	0.12	- 0.48	0.11	0.54	0.10	0.69	0.11
O(2)	3.52	0.12	4.06	0.14	3.79	0.12	- 0.73	0.12	- 0.26	0.10	0.85	0.12
O(3)	4.43	0.14	4.36	0.15	5.43	0.16	- 1.11	0.13	1.39	0.12	0.88	0.13
O(4)	4.45	0.18	3.15	0.17	2.80	0.15	0.		0.86	0.14	0.	
N(1)	3.08	0.14	3.62	0.17	3.70	0.15	- 0.22	0.13	1.25	0.12	- 0.37	0.14
C(1)	3.10	0.16	3.53	0.18	2.57	0.16	0.46	0.15	0.86	0.13	0.18	0.14
C(2)	2.90	0.15	3.59	0.17	2.56	0.14	0.17	0.15	0.57	0.12	- 0.28	0.15
C(3)	2.90	0.16	5.06	0.23	4.26	0.19	- 0.44	0.17	0.86	0.15	- 0.90	0.19
C(4)	3.35	0.18	6.96	0.31	3.94	0.20	0.64	0.21	- 0.31	0.16	- 0.84	0.21
C(5)	4.03	0.20	5.98	0.27	3.59	0.19	1.44	0.21	0.24	0.16	0.35	0.19
C(6)	4.03	0.18	4.43	0.22	3.11	0.16	0.79	0.18	0.89	0.14	0.41	0.16
H	3.00		3.00		3.00		0.		0.77		0.	

Tab. App. 1-5. Atomaafstande i Å til planer lagt gennem o-nitrophenolationen.

	Fra plan gennem C ₁ C ₃ C ₅	Fra plan gennem C ₂ C ₄ C ₆
C(1)	0.000	- 0.014
C(2)	0.018	0.000
C(3)	0.000	- 0.006
C(4)	- 0.011	0.000
C(5)	0.000	0.015
C(6)	- 0.004	0.000
O(1)	- 0.016	- 0.039
N	0.060	0.027
O(2)	0.163	0.117
O(3)	- 0.011	- 0.049

App. 1.5. Genbestemmelse af strukturen af α -methyلتetronsyre. Strukturen af α -methyلتetronsyre er bestemt af MacDonald og Alleyne (1963). I beskrivelsen af strukturbestemmelsen nævnes det, at det viste sig umuligt at finde en krystal, der ikke udviste i det mindste let tvillingdannelse, og senere nævnes det, at R-værdien formodentlig ville have været bedre, hvis en bedre krystal havde kunnet findes.

Et af strukturbestemmelsens resultater, C-(OH) afstanden, indgår på markant måde i den sammenligning mellem syrestyrke og C-(OH) afstande, der er foretaget i afsnit 7.5. MacDonald og Alleyne har fundet C-(OH) afstanden til 1.24 Å. Denne afstand er ikke i overensstemmelse med den tendens, der er for andre hydroxylforbindelser, en tendens der forudsiger, at C-(OH) afstanden skal være 1.34 Å. For at efterprøve denne forudsigelse blev det besluttet at foretage en genbestemmelse af strukturen med nye eksperimentelle data.

Først blev det undersøgt, om MacDonalds og Alleynes resultater vedrørende rumgruppe, gitterkonstanter og massefylde kunne genskabes. Et pulverdiagram blev indiceret (se tab. App. 2–19). I tab. App. 2–20 er gitterkonstanterne for denne indicering sammenlignet med MacDonalds og Alleynes. De to bestemmelser viser god overensstemmelse. De systematiske udslukninger i de Weissenbergdiagrammer, der blev taget, var i overensstemmelse med den rumgruppe $P 2_1/c$, som MacDonald og Alleyne har benyttet ved deres strukturbestemmelse.

Imod forventning viste det sig let at finde krystaller uden tvillingdannelse. Ialt tre krystaller blev undersøgt, heraf var de to enkeltindivider.

Krystallernes massefylde blev bestemt ved svævemetoden. Gennemsnittet af tre bestemmelser var 1.448 g cm^{-3} (med 0.002 som maksimal afvigelse). En massefylde beregnet ud fra de observerede gitterkonstanter (under antagelse af 4 tetronsyremolekyler i cellen) giver værdien 1.464 g cm^{-3} .

Genbestemmelse af strukturen blev foretaget med to sæt tredimensionale data indsamlet på diffractometer. De eksperimentelle omstændigheder var, som det har været beskrevet i App. 1.1, med den undtagelse, at ω -drejemetoden blev benyttet.

Den krystal, der blev benyttet ved indsamling af det *ene* datasæt, havde størrelsen $0.1 \times 0.19 \times 0.26 \text{ mm}^3$. Omdrejningsaksen var langs a-aksen – den dimension, der har 0.26 mm. Til denne krystal blev der brugt Cu-stråling ved indsamling af intensitetsmaterialet. Alle uafhængige reflekser (en fjerdedel af udbredelseskuglen) inden for området

$$0.04 \leq \frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0.47$$

blev målt. Inden for dette område er der ialt 459 refleksioner. De 424 af disse havde en målelig intensitet. Det sæt strukturfaktorer, der blev beregnet af dette intensitetsmateriale, er i det følgende kaldt Cu I.

Den krystal, der blev anvendt ved indsamling af det *andet* datasæt, havde størrelsen $0.2 \times 0.6 \times 0.75 \text{ mm}^3$. Til denne krystal blev der brugt Mo-stråling. Alle uafhængige reflekser (en fjerdedel af udbredelseskuglen) inden for området

$$0.08 \leq \frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0.64$$

blev målt. Inden for dette område er der 1121 uafhængige reflekser, af disse havde 919 målelig intensitet. I datasættet indgik hver af de uafhængige refleksioner 2 gange, idet reflekserne blev målt to gange. Intensiteterne blev omregnet til strukturfaktorer. Dette sæt er i det følgende kaldt Mo II.

Strukturfaktorer beregnet med MacDonalds og Alleynes parametre gav sammen med Cu I data en R-værdi på 0.27. Dette viste, at MacDonalds og Alleynes strukturforslag er rigtigt, omend måske ikke ret nøjagtigt.

Strukturen blev forfinet med mindste kvadraters metode. Disse forfininger omfattede i begyndelsen stedparametre og isotrope temperaturfaktorer. Efter to runder mindste kvadraters beregning var R-værdien 0.16. Efter yderligere to runder, hvori anisotrope temperaturfaktorer indførtes, var R-værdien 0.099. Med de parametre, der nu var opnået, blev en differenssyntese beregnet ud fra de ΔF 'er for hvilke $\sin \theta / \lambda \leq 0.38$. Denne viste tydeligt brintatomernes placering. Sluttelig blev en mindste kvadraters beregning udført. I denne indgik brintatomerne med faste parametre. Endvidere blev 040 og 13-1 strukturfaktorerne, der øjensynligt var

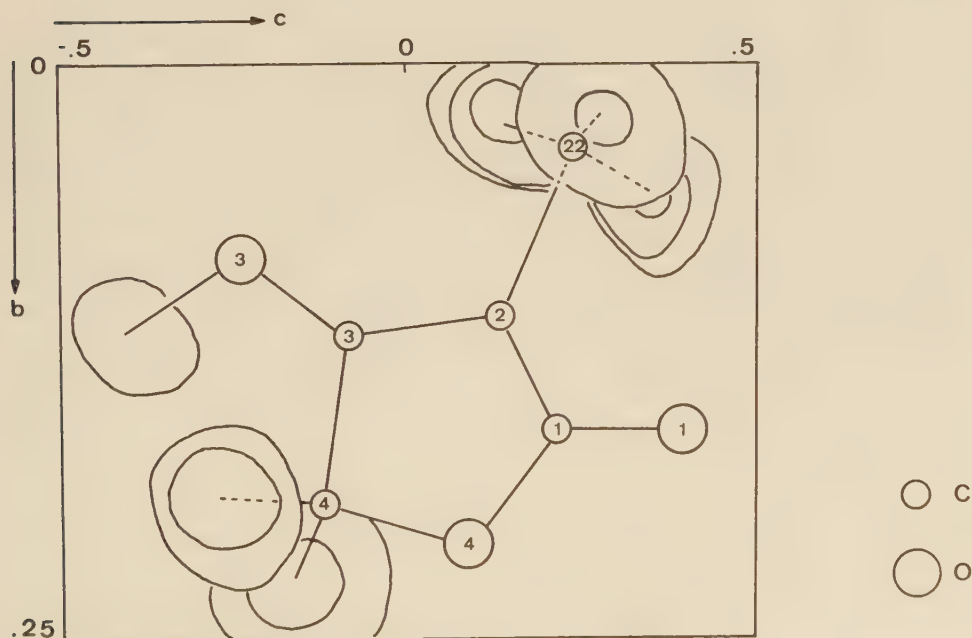


Fig. App. 1-4. Differenssyntese baseret på Mo II data

målt for lave, udeladt. I alle de nævnte beregninger blev anvendt vægten 1 for alle observationer. R-værdien for den sidste beregning var 0.053. En vejlet R-værdi

$$R_w = \frac{\sum w \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum w |F_o|}$$

hvor $w = 1/\sigma^2$ (σ er spredningen på F_o målt ved tællestatistikken alene), blev nu beregnet. Denne var 0.058.

Forfiningen baseret på Mo II-datasættet forløb på nogenlunde samme måde som forfiningen baseret på Cu I-sættet. Først blev der beregnet to runder mindste kvadraters beregninger. I disse indgik de parametre for kulstof og ilt, der var bestemt ud fra Cu I-sættet, som startparametre, temperaturparametrene dog som isotrope temperaturfaktorer (beregnet som middelværdi af B_{11} , B_{22} og B_{33}). Disse beregninger gav en R-værdi på 0.14. Nu blev der indført anisotrope temperaturfaktorer. Dette gav en R-værdi på 0.087. Med parametre fra sidstnævnte beregning blev der regnet en differenssyntese ud fra de $\Delta F(hkl)$ -værdier, for hvilke $\sin \theta/\lambda \leq 0.38$. Denne syntese, der er afbildet på fig. App.1-4, viste tydeligt brintatomernes placering. Beregningerne afsluttedes med yderligere to mindste kvadraters beregninger. Heri indgik hydrogenatomernes parametre med faste værdier, kun de tunge atomers parametre blev varieret. Slut R-værdien var 0.059. En R_w -værdi, beregnet som anført ovenfor, havde værdien 0.058. I tab. App. 1-6 er slutparametrene fra Mo II-sættet sammenlignet med dem, der er fundet på basis af Cu I-sættet.

En diskussion af de intermolekylære afstande i krystaller af α -methyltetronsyre og af molekylstrukturen vil ikke blive foretaget her, idet strukturen kun er genbestemt med det formål at få en nøjagtigere C-(OH) afstand frem end den, der var bestemt af MacDonald og Alleyne. Den nu bestemte afstand 1.329 Å ses at være i god overensstemmelse med den afstand (1.34 Å), man ville forudsige ud fra syrestyrken ved hjælp af fig. 7-4. I tab. App. 1-7 er afstande og vinkler fra de to genbestemmelser af α -methyltetronsyre sammenlignet med resultater fra MacDonalds og Alleynes bestemmelse.

Den nummerering, der er anvendt for atomerne i tab. App. 1-6, afviger fra den, der er brugt af MacDonald og Alleyne, men er for kulstofatomernes vedkommende i overensstemmelse med den, der sædvanligvis anvendes for ascorbinsyre. Nummereringen er vist i fig. App. 1-5, hvor vinkler og afstande fra genbestemmelsen er indtegnet.

Tab. App. 1–6. Parametre for α -methyltetronsyre (for atomernes nummering, se fig. App. 1–5).
(a) Stedparametre $\times 10^4$.

	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
O ₁ CuI MoII	9067	11	1628	2	4191	7
	9083	4	1626	1	4183	3
O ₃	635	10	932	2	−2272	6
	618	4	933	1	−2279	3
O ₄	6777	9	2046	2	852	6
	6796	4	2044	1	852	2
C ₁	7012	15	1574	3	2311	11
	7022	6	1574	1	2314	3
C ₂	4691	14	1074	2	1331	9
	4688	5	1077	1	1321	3
C ₃	3023	14	1258	2	− 750	9
	3009	5	1254	1	− 764	3
C ₄	4151	14	1890	2	−1217	8
	4156	6	1887	1	−1213	3
C ₂₂	4363	16	485	2	2511	9
	4377	7	487	1	2519	4
H ₃	9750		1170		−3120	
	9500		1210		−3850	
H ₄₁	5670		1900		−2560	
	5480		1900		−2480	
H ₄₂	2150		2340		−1700	
	2000		2220		−1510	
H ₂₂₁	6500		120		3160	
	6830		290		2920	
H ₂₂₂	2660		190		1440	
	2560		280		1560	
H ₂₂₃	3890		650		3640	
	3700		600		3710	

(b) Temperaturparametre i Å² fra udtrykket $\exp. -\{\frac{1}{4}\Sigma\Sigma B_{ij}h_ih_ja_i^*a_j^*\}$

	B ₁₁	σ(B ₁₁)	B ₂₂	σ(B ₂₂)	B ₃₃	σ(B ₃₃)	B ₁₂	σ(B ₁₂)	B ₁₃	σ(B ₁₃)	B ₂₃	σ(B ₂₃)
O ₁	5.92	0.23	5.00	0.21	3.21	0.21	- 0.13	0.17	- 0.54	0.19	- 0.17	0.17
	5.69	0.09	4.65	0.08	3.48	0.07	- 0.09	0.07	- 0.21	0.06	- 0.12	0.06
O ₃	5.22	0.21	4.72	0.20	3.81	0.19	- 0.47	0.18	- 0.36	0.17	0.39	0.16
	4.66	0.08	4.39	0.07	3.83	0.07	- 0.76	0.06	0.06	0.06	- 0.04	0.06
O ₄	5.05	0.20	3.48	0.18	3.62	0.19	- 0.40	0.16	0.32	0.17	0.41	0.17
	4.84	0.08	3.12	0.06	4.05	0.07	- 0.38	0.06	0.48	0.06	0.36	0.05
C ₁	4.17	0.30	3.68	0.30	3.43	0.32	0.35	0.26	0.87	0.27	- 0.06	0.28
	4.15	0.10	3.40	0.09	3.30	0.09	0.38	0.07	0.91	0.07	0.03	0.07
C ₂	3.90	0.27	3.57	0.28	2.85	0.30	0.27	0.24	0.72	0.23	0.05	0.23
	3.68	0.09	3.12	0.08	3.06	0.08	0.20	0.07	1.04	0.07	0.19	0.06
C ₃	3.61	0.27	4.09	0.30	3.04	0.31	0.09	0.24	0.66	0.24	- 0.35	0.24
	3.44	0.09	3.46	0.08	3.30	0.08	0.10	0.07	1.02	0.07	0.06	0.07
C ₄	4.36	0.30	3.51	0.27	3.27	0.29	0.36	0.22	0.29	0.25	0.48	0.20
	4.01	0.10	3.62	0.09	3.46	0.09	0.18	0.08	0.61	0.07	0.53	0.07
C ₂₂	6.19	0.36	3.70	0.28	3.89	0.29	- 0.40	0.25	0.82	0.25	0.64	0.22
	5.16	0.12	4.03	0.10	4.30	0.10	- 0.26	0.09	1.33	0.09	0.77	0.08
H ₃	3.79		3.79		3.79				1.13			
	4.30		4.30		4.30				1.28			
H ₄₁	3.09		3.09		3.09				0.92			
	3.56		3.56		3.56				1.06			
H ₄₂	3.09		3.09		3.09				0.92			
	3.56		3.56		3.56				1.06			
H ₂₂₁	3.89		3.89		3.89				1.16			
	4.20		4.20		4.20				1.25			
H ₂₂₂	3.89		3.89		3.89				1.16			
	4.20		4.20		4.20				1.25			
H ₂₂₃	3.89		3.89		3.89				1.16			
	4.20		4.20		4.20				1.25			

**Tab. App. 1-7. Bindingslængder i Å og vinkler i grader i α -methylnetron-
syre. Atomnummereringen som i fig. App. 1-5.**

	MacDonald & Alleyne (1963)	MoII Data forfiningen	CuI Data forfiningen	Gennemsnit (2MoII + CuI) ³⁻¹
C(1) - C(2)	1.47	1.438	1.438	1.438
C(2) - C(3)	1.37	1.339	1.341	1.340
C(3) - C(4)	1.59	1.495	1.492	1.494
C(4) - O(4)	1.41	1.449	1.447	1.448
C(1) - O(4)	1.36	1.354	1.355	1.354
C(1) - O(1)	1.21	1.223	1.228	1.225
C(2) - C(22)	1.57	1.502	1.497	1.500
C(3) - O(3)	1.24	1.327	1.334	1.329
C(22) - H(221)		1.0	1.1	
C(22) - H(222)		0.9	1.0	
C(22) - H(223)		0.9	0.9	
O(3) - H(3)		1.1	0.8	
C(4) - H(41)		1.1	1.2	
C(4) - H(42)		1.1	1.2	
O(4) - C(1) - C(2)		111.1	111.6	111.3
O(4) - C(1) - O(1)		118.2	118.2	118.2
O(1) - C(1) - C(2)		130.7	130.2	130.5
C(1) - C(2) - C(3)		106.5	105.4	106.1
C(1) - C(2) - C(22)		123.6	124.5	123.9
C(22) - C(2) - C(3)		129.8	130.1	129.9
C(2) - C(3) - C(4)		110.7	111.8	111.1
C(2) - C(3) - O(3)		126.8	125.8	126.5
O(3) - C(3) - C(4)		122.5	122.4	122.5
C(3) - C(4) - O(4)		103.2	102.5	103.0
C(1) - O(4) - C(4)		108.4	108.6	108.5
C(2) - C(22) - H(221)		105.0	126.5	
C(2) - C(22) - H(222)		104.6	109.9	
C(2) - C(22) - H(223)		106.1	97.4	
H(221) - C(22) - H(222)		118.3	95.0	
H(221) - C(22) - H(223)		114.0	108.3	
H(222) - C(22) - H(223)		107.7	122.1	
O(4) - C(4) - H(41)		105.6	104.4	
O(4) - C(4) - H(42)		109.0	106.3	
C(3) - C(4) - H(41)		114.1	114.1	
C(3) - C(4) - H(42)		111.2	123.6	
H(41) - C(4) - H(42)		113.0	104.1	

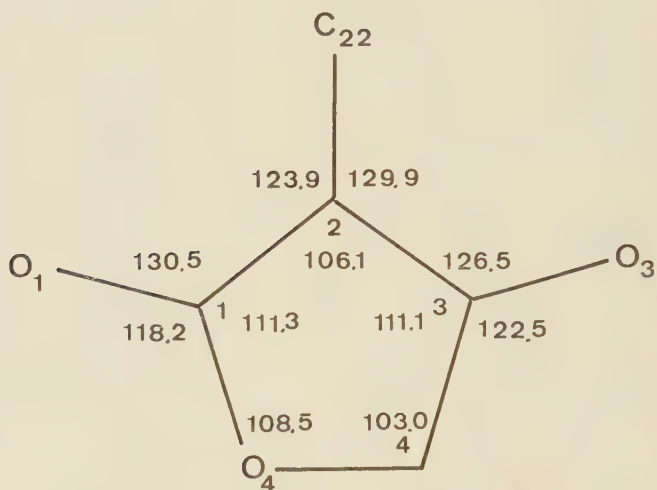
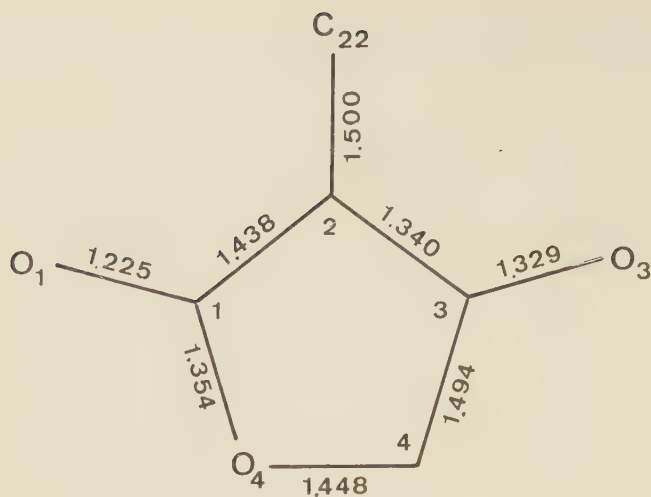


Fig. App. 1-5. Vinkler og afstande i α -methylnitronsyre molekylet

App. 2. Bestemmelse af gitterkonstanter for de strukturbestemte hydroxyforbindelser og salte. En Røntgenstrukturbestemmelses resultater foreligger som en relativ måling, indtil enhedsvektorerne i det koordinatsystem, hvori strukturbestemmelsen er foretaget, er bestemt i absolut målestok. Dette gøres ved at sammenligne diffraktionsvinkler fra det stof, der undersøges, med vinkler målt på et standardstof, for hvilket gitterkonstanterne er nøje kendt i absolut mål. Da der undertiden vises ringe interesse for denne vigtige del af strukturundersøgelsen, skal jeg i det følgende - med hydroniumnitranilat som eksempel - beskrive den metode, jeg har brugt til bestemmelse af gitterkonstanter.

a. **Optagelserne.** Nøjagtige gitterkonstanter blev bestemt fra pulverdiagrammer taget i et Guinier-Hägg kamera. Blander man sin prøve med et referencestof, er denne type kamera velegnet til stoffer, der har lav krystalsymmetri og mådeholdne gitterkonstanter (under 20 Å). Guinier-Hägg kameraet giver beliggenheden af de refleksioner, der har lille afbøjningsvinkel, med stor nøjagtighed, og det er disse refleksioner, man kan indicere med størst tiltro.

I en af pulveroptagelserne benyttedes natriumchlorid (Kahlbaum geschmolzen, pulveriseret og annealed ved 400°C i 24 timer) som referencestof, i en anden bjergkrystal. Linierne fra disse stoffer blev brugt til at beregne en kalibreringskurve af kameraet for hvert eksperiment. Ved begge optagelserne brugtes kobber K α stråling, og det vejede middel af α_1 og α_2 bølgelængderne 1.5418 Å blev brugt ved beregningen af kalibreringskurver og gitterkonstanter. For de linier, der viste α_1 α_2 opspaltning, mælt positionen af begge linier ($S\alpha_1$ og $S\alpha_2$). Disse positioner blev omregnet til et vejte middel $S\alpha = \frac{2S\alpha_1 + S\alpha_2}{3}$. Ved beregningen af kalibrerin-

gen i det eksperiment, hvor natriumchlorid blev brugt som indre standard, anvendtes 5.6400 Å som gitterkonstant for natriumchlorid. Det er Swanson og Fuyats (1953) værdi 5.6402 Å ved 26° C omregnet til 22° C ved hjælp af van Bergers (1941) lineære udvidelseskoefficient $4.04 \cdot 10^{-5}$. I det eksperiment, hvor bjergkrystal blev anvendt som standard, blev kalibreringen beregnet fra Swanson og Fuyats' (1954) gitterkonstanter for kvarts, a = 4.913 Å og c = 5.405 Å ved 25°C. Varmeutvidelsen for kvarts er så lille, at disse værdier også gælder ved 22°C.

b. **Gitterkonstanter.** Forinden indicering af pulverdiagrammerne blev forsøgt, beregnedes foreløbige gitterkonstanter fra enkeltkrystal-rotationsdiagrammerne og fra et Lauediagram, taget med Røntgenstrålen parallel med b akse. Med disse gitterkonstanter som start var det muligt at indicere alle linier op til $\sin^2\theta = 0.17988$ monoklint.

De reciproke gitterkonstanter blev til slut, ved mindste kvadraters metode, tilpasset de observerede $\sin^2\theta$ værdier. Dette skete ved beregning på GIER under anvendelse af et program (REFBASE 2), der er skrevet af Leonardsen (1965). Programmet finder de optimale gitterkonstanter og beregner spredningen på dem.

De observerede $\sin^2\theta$ værdier fra eksperimentet, hvor bjergkrystal blev anvendt som kalibreringsstof, er i tab. App. 2-9 sammenlignet med det beregnede sæt $\sin^2\theta$ værdier.

I tab. App. 2-10 er fire sæt gitterkonstanter sammenstillet. Sæt II og III stammer fra pulveroptagelserne, og sæt I fra enkeltkrystaloptagelser. Det er vigtigt at bestemme gitterkonstanterne også fra de enkeltkrystaller, der udvælges til strukturbestemmelse. Sådanne bestemmelser er med de metoder og kameratyper, der er anvendt her, ikke ret nøjagtige, men de sikrer, at de udvalgte krystaller er repræsentative for hele præparatet.

Gitterkonstanterne i den sidste kolonne af tab. App. 2-10 er anvendt ved beregning af strukturfaktorer og atomafstande.

Tab. App. 2-1. Chloranilsyre. Observerede og beregnede $\sin^2\theta$ værdier (CuK α stråling, kvarts standard). De med x mærkede refleksioner skyldes en uidentificeret urenhed.

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2\theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2\theta_{\text{calc}}$
x	vw	874	
0 0 1	w	1467	1471
$\bar{2}$ 0 1	w - m	2410	2414
1 1 0	w	2768	2772
$\bar{1}$ 1 1	m	3034	3038
kvarts	m - s	3279	3283
2 0 0	m	3346	3352
0 1 1	m	3396	3405
$\bar{2}$ 1 1	vs	4340	4348
$\bar{2}$ 0 2	w	4410	4418
2 1 0	vs	5279	5286
kvarts	vs	5320	5317
1 1 1	w	5441	5448
x	vw	5680	
x	w	5783	
0 0 2	s	5880	5885
x	w	6328	
$\bar{2}$ 1 2	w	6354	6352
$\bar{3}$ 1 1	s	7332	7333
0 1 2	m	7821	7819
1 2 0	w	8573	8573
$\bar{1}$ 2 1	s	8837	8840
2 1 1	s	9167	9166
0 2 1	vw	9200	9207
$\bar{2}$ 0 3	m	9367	9365
3 1 0	w (br)	9469	9475
kvarts	m	9849	9849
$\bar{4}$ 0 1	w (br)	10063	10060
$\bar{2}$ 2 1	w (br)	10150	10149
1 1 2 }	s	11071	11066
2 2 0 }			11087
1 2 1 }	m	11260	11249
$\bar{2}$ 1 3 }			11299
kvarts	m	11428	11422
$\bar{4}$ 1 2	vw	11591	11588
kvarts	s	11886	11883
$\bar{1}$ 2 2	s	12052	12049
$\bar{2}$ 2 2	w	12150	12153
$\bar{1}$ 1 3	w	12405	12399
kvarts	m	13128	13132
x	vw	13204	

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{calc}}$
$\bar{3} \ 2 \ 2$	w	13932	13934
$2 \ 0 \ 2$	w (br)	14094	} 14055
$\bar{4} \ 1 \ 3$			
$3 \ 1 \ 1$	w	14554	14561
$2 \ 2 \ 1$	vw	14986	14968
kvarts	m	15168	15166
$4 \ 1 \ 0$	w	15348	15341
$2 \ 1 \ 2$	vw	15981	15989
kvarts	m	17988	17988

Tab. App. 2-2. Chloranilsyre. Gitterkonstanter. I er fra enkrystaldiagrammer. II er fra et Guinierdiagram, tilpasset ved mindste kvadraters metode. Spredningen i parentes.

	I	II	
a	10.03 Å	10.025	(0.002) Å
b	5.55 Å	5.544	(0.001) Å
c	7.59 Å	7.566	(0.002) Å
β	123.9°	122.9°	(0.01)

Tab. App. 2-3. Chloranilsyre dihydrat. Observerede og beregnede $\sin^2 \theta$ værdier ($\text{CuK}\alpha$ stråling, kvarts standard). På grund af vandafgivelse under optagelsen findes fire af vandfri chloranilsyres stærkeste refleksioner i diagrammet.

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$
1 0 0	m	860	856
1 1 0	w	1406	1407
0 2 0	w	2204	2204
1 2 0	m	3058	3060
kvarts	m - s	3281	3283
2 0 0	m	3420	3425
2 1 0	w	3976	3976
chloranilsyre	m	4348	4348
1 1 1	w	4481	4481
0 2 1	s	4554	4552
$\bar{1}$ 2 1	s	4685	4683
$\bar{2}$ 1 1	vw	4873	4874
chloranilsyre } kvarts }	vs	5307	{ 5286 5317
2 2 0	w	5625	5629
1 3 0	vw	5816	5814
chloranilsyre	w	5880	5885
1 2 1	w - m	6132	6134
$\bar{2}$ 2 1	m	6522	6527
0 3 1	s	7307	7307
$\bar{1}$ 3 1	s	7441	7438
3 0 0	m	7709	7707
2 1 1	w	7772	7776
3 1 0	s	8257	8257
$\bar{1}$ 0 2	m	8804	8801
1 3 1	w	8882	8889
$\bar{2}$ 3 1	m	9280	9281
$\bar{1}$ 1 2	s	9345	9351
1 4 0	vw	9675	9671
kvarts	m	9849	9849
$\bar{2}$ 0 2	m (br)	9924	9919
3 2 1	s	10081	10083
chloranilsyre	w (br)	11067	11071
0 4 1	w (br)	11158	11163
$\bar{1}$ 4 1	w (br)	11303	11294
kvarts	s	11422	11422
0 2 2	vw	11593	11599
1 0 2	vw (br)	11710	11702
kvarts	m	11878	11883
2 3 1	m	12180	12183

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{calc}}$
2 4 0 } 1 1 2 }	wm	12248	{ 12240 { 12253
3 1 1	m (br)	12774	12782
kvarts	m	13130	13132
$\bar{3}$ 1 2	w	13299	13300
1 2 2	w - m	13915	13906
$\bar{1}$ 5 0	w	14627	14629
$\bar{3}$ 2 2	w	14959	14953
kvarts	m	15164	15166
4 2 1	w - m	15344	15351
2 0 2	m	15728	15722
3 4 0	w	16523	16521
1 3 2 } $\bar{3}$ 4 1 }	w (br)	16681	{ 16660 { 16694
3 3 1	m	17182	17190
$\bar{4}$ 1 2	w	17842	17843
kvarts	s	17990	17988
4 1 1	w	19509	19502
0 6 0	w	19842	19832
2 3 2 } $\bar{5}$ 1 1 }	m	20685	{ 20680 { 20680
kvarts	m	21276	21269
3 5 0	w	21474	21479
$\bar{1}$ 2 3	m	22036	22022
$\bar{1}$ 5 2	m	22582	22573
kvarts	m	31116	31118

Tab. App. 2-4. Chloranilsyre dihydrat. Gitterkonstanter.

I er enkrystaldata fra krystal CII

II er enkrystaldata fra krystal BIV

III er fra et Guinierdiagram, tilpasset ved mindste kvadraters metode (spredningen i parentes).

	I	II	III
a		8.69 Å	8.617 (0.001) Å
b	10.4 Å	10.39 Å	10.386 (0.001) Å
c	5.20 Å		5.203 (0.001) Å
β		105.2°	104.8° (0.01)

Tab. App. 2-5. Ammoniumchloranilat monohydrat. Observerede og beregnede $\sin^2 \theta$ værdier (CuK α stråling, kvarts standard).

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$
2 0 0	m	1059	1058
2 0 2	vw	1393	1397
0 0 2	w	1529	1537
1 1 0	vw	2861	2865
1 1 1	vvw	2928	2950
kvarts	w	3283	3283
4 0 2	w	3373	3373
1 1 2	m	3804	3803
4 0 0	vw	4231	4233
3 1 1	m	4471	4467
3 1 2	vw	4718	4721
1 1 2	s	5004	5002
kvarts	s	5317	5317
1 1 3	s	5427	5425
4 0 4	w	5592	5587
0 0 4	vw	6147	6148
3 1 1	w	6270	6265
1 1 3	s	7218	7222
3 1 4	vw	7537	7534
1 1 4	m	7810	7815
6 0 1	s	8112	8110
5 1 3	s	8176	8178
6 0 4	m	8483	8481
5 1 4	vvw	9377	9370
6 0 0	w - m	9526	9524
kvarts	w	9847	9849
3 1 5	vw (br)	10079	10094
0 2 0	vw	10385	10403
4 0 6	vw	10878	10875
1 1 5	vw	10965	10974
3 1 3	vw	11128	11137
4 0 3	vw	11278	11287
kvarts	vw (br)	11421	11422
2 2 2	w	11800	11800
2 2 1	w	12441	12445
6 0 6	w	12572	12570
7 1 3	vw	12737	12730
7 1 2	w	12910	12906
2 2 3	w	13132	13122
kvarts			13132
8 0 4	vvw	13479	13491
2 0 5	w	13671	13661

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{calc}}$
$\begin{Bmatrix} 0\ 0\ 6 \\ 7\ 1\ 1 \end{Bmatrix}$	w	13843	$\begin{Bmatrix} 13833 \\ 13850 \end{Bmatrix}$
$\begin{Bmatrix} 5\ 1\ 6 \\ 4\ 0\ 7 \end{Bmatrix}$	vw	14059	14059
$\begin{Bmatrix} 1\ 1\ 6 \\ \text{kvarts} \end{Bmatrix}$	vw	14663	14672
$\begin{Bmatrix} 2\ 2\ 4 \\ 7\ 1\ 0 \end{Bmatrix}$	w	14880	14901
$\begin{Bmatrix} 2\ 2\ 4 \\ \text{kvarts} \end{Bmatrix}$	w	15193	$\begin{Bmatrix} 15166 \\ 15212 \end{Bmatrix}$
$\begin{Bmatrix} 7\ 1\ 0 \\ 4\ 2\ 4 \end{Bmatrix}$	w	15549	15563
$\begin{Bmatrix} 4\ 2\ 4 \\ \text{kvarts} \end{Bmatrix}$	w	15996	15990
	m	17990	17988

Tab. App. 2-6. Ammoniumchloranilat monohydrat. Gitterkonstanter.

I er fra enkeltkrystaldiagrammer,

II og III er fra Guinierdiagrammer.

IV, der er middelværdier af II og III, er de gitterkonstanter, der er anvendt i de endelige beregninger af molekylgeometrien.

	I	II	III	IV
a	17.05 Å	16.996 Å	16.979 Å	16.988 Å
b	4.78 Å	4.780 Å	4.780 Å	4.780 Å
c	14.09 Å	14.114 Å	14.088 Å	14.101 Å
β	119°	118.01°	118.02°	118.01°

Tab. App. 2-7. Ammoniumnitranilat. Observerede og beregnede $\sin^2 \theta$ værdier (CuK α stråling).

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$
0 0 1	m - s	1139	1135
0 1 0	m	1489	1488
0 $\bar{1}$ 1	m	1625	1628
1 0 0	vw	2870	2868
kvarts	m - s	3283	3283
$\bar{1}$ 1 0	w - m	3309	3318
$\bar{1}$ 0 1	w	3455	3461
0 1 1	vvw	3615	3617
0 0 2 } 1 0 1 }	w	4538	{ 4539 4543
$\bar{1}$ 1 1	w	4909	4906
kvarts	vs	5317	5317
1 1 0	w	5393	5393
0 2 0	w	5943	5951
$\bar{1}$ 0 2	w	6320	6325
1 $\bar{2}$ 1	m	6424	6431
0 $\bar{2}$ 2	w	6514	6512
$\bar{1}$ 2 0	m	6752	6744
1 $\bar{1}$ 2	w	6950	6950
0 1 2	vw	8017	8016
kvarts	vw	9848	9849
0 0 3	vw	10221	10213
1 2 $\bar{2}$	w	10373	10372
1 2 0	m	10900	10893
2 0 0	m (br)	11473	11470
kvarts	vw	11882	11883
kvarts	w	13131	13132
2 2 1	w	13482	13500
0 1 3	w	14679	14685

Tab. App. 2-8. Ammoniumnitranilat. Gitterkonstanter.

I er fra enkeltkrystaloptagelser

II er fra et Guinierdiagram

III er fra et Guinierdiagram, tilpasset ved mindste kvadraters metode (spredninger i parentes).

	I	II	III
a	4.72 Å	4.709 Å	4.712 (0.001) Å
b	7.01 Å	7.001 Å	7.000 (0.002) Å
c	7.87 Å	7.848 Å	7.847 (0.002) Å
α	111.6°	111.14°	111.14° (0.02)
β	93.7°	93.48°	93.45° (0.02)
γ	102.4°	102.21°	102.24° (0.02)

Tab. App. 2-9. Hydroniumnitranilat. Observerede og beregnede $\sin^2\theta$ værdier ($\text{CuK}\alpha$ stråling).

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2\theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2\theta_{\text{calc}}$
0 2 0	m	633	631
0 1 1	m - s	868	866
0 2 1	w - m	1342	1340
0 4 0	w	2528	2526
0 1 2	w	2992	2991
kvarts	m	3283	3283
0 3 2	vw	4247	4254
1 0 0	m - s	4466	4470
1 1 0	m	4628	4628
0 5 1	w	4653	4655
1 2 0	m - s	5097	5102
kvarts	vs	5317	5317
0 4 2	w	5364	5359
1 3 0	s	5889	5891
$\bar{1}$ 3 1	v w (d)	6338	6336
0 6 1	w - m	6391	6392
0 1 3	m	6535	6533
$\bar{1}$ 0 2	w - m	6781	6777
1 3 1	m - s	6858	6863
1 4 0	w (d)	7000	6996
$\bar{1}$ 2 2	w	7418	7409
0 3 3	vw	7790	7796
1 1 2	vw (d)	7987	7988
$\bar{1}$ 3 2	vw (d)	8206	8198
0 7 1 } 1 2 2 }	w	8451	{ 8444 8462
0 6 2	w	8523	8517
1 5 1	w	9385	9389
kvarts	w	9849	9849
0 5 3	vw	10318	10322
0 7 2	vw	10564	10569
$\bar{1}$ 2 3 } $\bar{1}$ 5 2 }	m	10707	{ 10687 10724
0 8 1	vw	10819	10812
kvarts	w	11422	11422
0 1 4	w - m	11495	11492
1 5 2	w	11779	11777
kvarts	w - m	11883	11883
1 2 3	w	12276	12276
$\bar{1}$ 6 2	w	12458	12460
$\bar{1}$ 4 3	w	12576	12582
0 8 2	w	12937	12937

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{calc}}$
kvarts } 1 7 1 }	w - m	13145	{ 13132 13178
1 6 2	w	13525	13514
0 7 3	w	14106	14111
kvarts	w - m	15166	15166
$\bar{1}$ 6 3	w	15747	15739
1 9 0 } $\bar{1}$ 4 4 }	w	17268	{ 17258 17277
0 1 5	w	17860	17867
kvarts	m	17988	17988

Tab. App. 2-10. Hydroniumnitranilat. Gitterkonstanter.

I er fra enkeltkrystalldiagrammer.

II og III er fra Guinierpulverdiagrammer. Spredninger i parentes.

IV er middelværdi af II og III.

	I	II	III	IV
a	3.68 Å	3.656 (0.001) Å	3.658 (0.002) Å	3.657 Å
b	19.33 Å	19.402 (0.002) Å	19.396 (0.006) Å	19.399 Å
c	9.14 Å	9.185 (0.002) Å	9.182 (0.003) Å	9.184 Å
β	94.5°	94.24° (0.01)	94.31° (0.03)	94.28°

Tab. App. 2-11. Hydroniumcyananilat. Sammenligning af observerede og beregnede $\sin^2\theta$ værdier (CuK α stråling, kvarts standard).

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2\theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2\theta_{\text{calc}}$
0 2 0	m	599	597
0 1 1	m	902	896
0 3 1	vw	2096	2090
kvarts	s	3282	3283
1 0 0	vw	4674	4680
1 1 0	vw	4833	4829
kvarts	vs	5318	5317
1 3 0	s	6023	6022
0 5 2	w	6716	6718
0 1 3	m	6871	6874
1 3 1	w - m	6940	6933
1 4 0	m	7065	7066
0 2 3 } 1 0 $\bar{2}$ } 1 2 $\bar{2}$ }	m	7319	{ 7321 7341 7938
1 4 1 } 1 0 2 }	m	7963	{ 7977 7996
0 3 3	w - m	8062	8067
1 1 2	vw	8142	8146
0 6 2	w - m	8360	8358
0 4 3	vw	9125	9111
1 5 1 } 1 3 2 }	vw	9332	{ 9320 9339
kvarts	s	9850	9849
1 6 0	vw	10043	10049
0 7 2	m	10291	10297
0 5 3	vw	10444	10454
kvarts	s	11425	11422
1 2 $\bar{3}$	vw	11512	11510
1 5 2	w	11729	11725
kvarts	w - m	11885	11883
0 6 3 } 0 1 4 } 0 8 2 }	w - m	12109	{ 12094 12104 12535
0 2 4 }	w - m	12540	{ 12552
kvarts	m	13130	13132
kvarts	m	15162	15166
0 8 3 } 1 6 $\bar{3}$ }	vw	16272	{ 16271 16283
kvarts	s	17989	17988
0 3 5	vw	20031	20023
kvarts	w	21263	21269
2 2 $\bar{2}$ } 0 10 3 }	vw	21605	{ 21640 21642

Tab. App. 2-12. Hydroniumcyananilat. Gitterkonstanter.

I er fra enkeltkrystaldiagrammer

II er fra Guinierdiagram, tilpasset ved mindste kvadraters metode (spredningen i parentes).

	I	II
a	3.61 Å	3.567 (0.001) Å
b	20.00 Å	19.961 (0.005) Å
c	8.96 Å	8.927 (0.002) Å
β		92.51° (0.02)

Tab. App. 2-13. Fluoranilsyre. Sammenligning af observerede og beregnede $\sin^2 \theta$ værdier (CuK α stråling, kvarts standard).

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$
0 0 1	w	1471	1480
1 1 0	w - m	2876	2879
2 0 $\bar{1}$	w	3181	3177
kvarts	m	3284	3283
2 1 $\bar{1}$	s	4996	4995
kvarts	vs	5313	5317
0 0 2	w - m	5925	5922
2 1 0	m	6061	6062
1 1 $\bar{2}$	vw	6242	6254
1 2 0	vw	8343	8334
1 2 $\bar{1}$	m	8538	8541
0 2 1	w - m	8757	8754
3 1 $\bar{1}$	m - s	9019	9026
kvarts	s	9850	9849
2 0 $\bar{3}$	vw	9926	9926
2 1 1	vw	10100	10090
2 2 $\bar{1}$	w	10441	10450
1 1 2	vw	11348	11348
kvarts	s	11425	11422
1 2 $\bar{2}$ }	w	11720	{ 11709
2 1 $\bar{3}$ }			{ 11744
kvarts	w - m	11874	11883
kvarts	w - m	13129	13132
0 0 $\bar{3}$ }	vw	13320	{ 13324
4 0 $\bar{1}$ }			{ 13360
kvarts	m	15172	15166
2 2 1	vw	15540	15545
1 2 2 }			{ 16803
3 2 0 }	vw	16821	{ 16821
4 1 $\bar{3}$ }			{ 16833

Tab. App. 2-14. Fluoranilsyre. Gitterkonstanter.

I er fra enkrystaldiagrammer

II er fra et Guinierdiagram, tilpasset ved mindste kvadraters metode (spredninger i parentes).

	I	II
a	8.86 Å	8.690 (0.003) Å
b	5.73 Å	5.717 (0.001) Å
c	7.56 Å	7.356 (0.002) Å
β	122°	120.54° (0.02)

Tab. App. 2-15. Ammoniumhydrogenchloranilat. Sammenligning af observerede og beregnede $\sin^2\theta$ værdier ($\text{CuK}\alpha$ stråling, kvarts standard).

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2\theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2\theta_{\text{calc}}$
1 1 0	m - s	881	885
0 2 0	w	905	908
1 1 $\bar{1}$	vvw	1970	1977
0 2 1	vw	2261	2264
1 1 1	w	2503	2506
2 0 0	vw	2627	2631
1 3 0	vvw	2693	2700
kvarts	m	3281	3283
0 4 0	m	3629	3631
1 3 $\bar{1}$	w	3799	3792
1 3 1	w	4321	4321
2 2 1	m	4370	4367
kvarts	s	5317	5317
2 2 1 } 0 0 2 }	vs	5427	{ 5424 5425
1 1 $\bar{2}$	vs	5791	5781
3 1 0	m	6149	6147
2 4 0	vw	6263	6263
1 5 0 } 0 2 2 }	m	6337	{ 6332 6333
3 1 $\bar{1}$	m	6708	6710
2 4 $\bar{1}$	m	7099	7090
1 5 $\bar{1}$	vvw	7433	7424
1 3 $\bar{2}$	vw	7605	7597
1 5 1 } 3 3 0 }	m - s	7945	{ 7953 7963
0 6 0	s	8177	8171
3 1 1	m - s	8294	8297
3 3 $\bar{1}$	vvw	8534	8526
0 4 2	vw	9060	9057
2 0 2	w	9121	9114
kvarts	w	9849	9849
2 2 2	vw	10002	10022
2 4 2	vvw	10654	10630
2 6 0	m - s	10800	10802
kvarts	w	11426	11422
4 2 $\bar{1}$	w	11728	11732
kvarts	vvw	11884	11883
3 5 $\bar{1}$	w	12156	12158
1 5 2	w	12287	12286
2 6 1	vvw	12699	12687
kvarts	vw	13134	13132
0 6 2	w	13597	13596

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{calc}}$
3 5 1	w	13733	13744
4 0 $\bar{2}$	vw	13844	13835
2 2 $\bar{3}$	w	14161	14160
4 2 $\bar{2}$	vw	14745	14743
3 3 2	w	14974	14975
kvarts	vw	15163	15166
3 5 $\bar{2}$	vvw	15411	15433
1 7 $\bar{2}$ }	vw	16680	{ 16676
5 1 $\bar{1}$ }			{ 16707
2 4 3	vvw	16860	16883
3 7 0	vw	17027	17041
2 8 0	vw	17153	17157
2 2 3	vw	17300	17333

Tab. App. 2–16. Ammoniumhydrogenchloranilat. Gitterkonstanter.

I er fra enkrystalldiagrammer

II er fra et Guinierdiagram, tilpasset ved mindste kvadraters metode (spredninger i parentes).

	I	II	
a	9.63 Å	9.599	(0.002) Å
b	16.30 Å	16.182	(0.003) Å
c	6.72 Å	6.685	(0.002) Å
β	97.5°	98.05°	(0.02)

Tab. App. 2-17. Squarinsyre. Sammenligning af observerede og beregnede $\sin^2 \theta$ værdier (CuK α stråling, kvarts standard).

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$
kvarts	m	3284	3283
1 0 1	vs	3718	3714
2 0 0	vw	6316	6312
0 0 2	s	8534	8544
kvarts	w	9852	9849
2 1 1	vs	10034	10026
kvarts	w	11422	11422
kvarts	w	11886	11883
kvarts	w	13159	13132
kvarts	w	15161	15166
3 1 0	m	15793	15781
kvarts	s	17980	17988
1 0 3	vw	20778	20801
kvarts	vw	21262	21269
kvarts	vw	21574	21595
3 2 1	vw	22643	22651
3 1 2	vw	24311	24324
	w	24995	
4 0 0	m	25205	25249
2 1 3	vw	27128	27113
kvarts	vw	28139	28156
3 3 0	w - m	28405	28405
kvarts	w	31097	31124
kvarts	w	31437	31456
kvarts	w - m	31564	31574
4 0 2	vw	33806	33793
kvarts	vw	35835	35879
3 3 2	vw	36976	36949

Tab. App. 2-18. Squarinsyre. Gitterkonstanter.

I er fra enkrystaldiagrammer

II er fra et Guinierdiagram, tilpasset ved mindste kvadraters metode (spredninger i parentes).

	I	II
a	6.12 Å	6.137 (0.001) Å
b	6.16 Å	6.137 (0.001) Å
c	5.33 Å	5.275 (0.002) Å

Tab. App. 2-19. α -methylnetransyre. Sammenligning af observerede og beregnede $\sin^2 \theta$ værdier. (CuK α stråling, kvarts standard).

Indices	Intensitet	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$10^5 \cdot \sin^2 \theta_{\text{calc}}$
0 2 0	m	508	511
0 1 1	m	1775	1778
0 4 0	m	2044	2042
0 2 1	w	2159	2161
0 3 1	w - m	2797	2799
kvarts	w - m	3281	3283
1 0 0	w	4076	4080
1 1 0	vw	4203	4207
1 1 $\bar{1}$	s	4312	4312
1 2 $\bar{1}$	s	4689	4695
1 3 0	w	5230	5228
kvarts	vs	5323	5317
	vw	5725	
1 4 $\bar{1}$ }	s	6237	{ 6227
0 6 1 }			{ 6245
0 0 2	w	6604	6600
0 1 2	vw	6732	6728
0 2 2	w - m	7125	7111
1 5 0	w	7274	7271
1 5 $\bar{1}$ }	w	7374	{ 7376
1 1 1 }			{ 7402
1 0 2	vw	7577	7590
1 1 $\bar{2}$	vw	7720	7717
0 7 1	vw	7900	7905
1 2 $\bar{2}$	w	8106	8100
1 6 $\bar{1}$	w	8783	8780
1 4 1	w - m	9320	9317
kvarts	m	9838	9849
1 7 0	w	10335	10334
1 5 $\bar{2}$	w	10782	10781
0 6 2	w	11186	11195
kvarts	w	11423	11422
kvarts	w	11881	11883
0 9 1	w	12001	11989
1 6 $\bar{2}$	w	12203	12185
kvarts	w	13135	13132
0 8 2	w	14760	14769
0 1 3 }	w	14973	{ 14978
2 1 $\bar{1}$ }			{ 15006
kvarts	w	15163	15166
1 3 $\bar{3}$ }	w	15446	{ 15443
1 8 1 }			{ 15444
kvarts	m	17978	17988

Tab. App. 2-20. α -methyiltetronsyre. Gitterkonstanter.

I er fra egne enkrystaloptagelser

II er fra MacDonalds og Alleyne's (1963) enkrystaldata

III er fra et Guinierdiagram, tilpasset ved mindste kvadraters metode (spredninger i parentes).

	I	II		III	
a	4.015 Å	4.00	(0.01) Å	3.998	(0.001) Å
b	21.7 Å	21.57	(0.03) Å	21.577	(0.005) Å
c	6.32 Å	6.30	(0.01) Å	6.287	(0.001) Å
β	104°	107.6°	(0.3)	107.32°	(0.02)

Resumé

After three introductory chapters, in which the substances dealt with are presented, the structures of sixteen hydroxycarbonyl compounds are reviewed in chs. 4–6. Of the sixteen structures seven have been determined and one redetermined by the author. Two of the substances are hydronium salts. Therefore recent investigations of hydroniumion compounds are reviewed in ch. 6. The main purpose of the paper: *relation between the molecular structure of acids and their acidity* is discussed in ch. 7. After a presentation of current models by which acidity at present is „explained“ it is demonstrated that a linear relation exists between C-(OH) bond distances and pK values for twentythree non carboxylic acids. A similar relation is shown to hold for C-O distances in salts of C-(OH) compounds also. These findings do not contradict a proposal on mesomerism as chief reason for the acidity of the compounds.

Litteraturfortegnelse

- Andersen, E. Krogh (1967) A I. *Acta Cryst.* 22, 188.
Andersen, E. Krogh (1967) A II. *Acta Cryst.* 22, 191.
Andersen, E. Krogh (1967) A III. *Acta Cryst.* 22, 196.
Andersen, E. Krogh (1967) A IV. *Acta Cryst.* 22, 201.
Andersen, E. Krogh (1967) A V. *Acta Cryst.* 22, 204.
Baenziger, N.C. & Hegenbarth, J.J. (1964). *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3250.
Baenziger, N.C. & Williams, D.G. (1966). *J. Am. Chem. Soc.* 88, 689.
Bak, B. & Hansen-Nygaard, L. (1960). *J. Chem. Phys.* 33, 418.
Bell, R.P. (1959). *The Proton in Chemistry*. Methuen.
Berger, H. van (1941). *Ann. Physik* 39, 552.
Bethell, D.E. & Sheppard, N. (1953). *J. Chem. Phys.* 21, 1421.
Bjerrum, N. (1923). *Z. physik. Chem.* 106, 219. Læst i Niels Bjerrum Selected Papers. København 1949.
Bjerrum, N., Unmack, A. & Zechmeister, L. (1924). *Medd. danske Vidensk. Selsk.* 5, no. 11, 18.
Bock, C.M. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2748.
Bolton, W. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1051.
Brown, C.J. (1966). *Acta Cryst.* 21, 170.
Brown, G.M. & Levy, H.A. (1965). *Science* 147, 1038.
Bryant, B.E., Fernelius, W.C. & Douglas, B.E. (1953). *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3784.
Carpeni, G. (1938). *J. Chim. Phys.* 35, 193.
Chu, S.S.C., Jeffrey, G.A. & Sakurai, T. (1962). *Acta Cryst.* 15, 661.
Chu, S.S.C. & Jeffrey, G.A. (1968). *Acta Cryst. B* 24, 830.
Cohen, S., Lacher, J.R. & Park, J.D. (1959). *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3480.
Coppens, P. & Schmidt, G.M.J. (1965). *Acta Cryst.* 18, 654.
Cruickshank, D.W.J., Jones, D.W. & Walker, G. (1964). *J. Chem. Soc.* 1964, 1303.
Danner, P.S. & Hildebrand, J.H. (1922). *J. Am. Chem. Soc.* 44, 2824.
Dewar, R.K.B. (1968). *Use of Computers in the X-ray Phase Problem*. Diss. University of Chicago, 1968.
(Denne afhandling har jeg ikke læst).
Fatiadi, A.J., Isbell, H.S. & Sager, W.F. (1963). *J. Res. Nat. Bur. Std. A* 67, 153.
Forest, H. & Dailey, B.P. (1966). *J. Chem. Phys.* 45, 1736.
Gillespie, R.J., Hughes, E.D. & Ingold, C.K. (1950). *J. Chem. Soc.* 1950, 2552.
Graebe, C. (1891). *Ann. Chem.* 263, 16.
Grisson, E., Eriks, K. & De Vries, J.L. (1950). *Acta Cryst.* 3, 290.
Haynes, L.J. & Plimmer, J.R. (1960). *Quart. Rev. (London)* 14, 292.
Henne, A.L. & Pelley, R.L. (1952). *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1426.
Hvoslef, J. (1968). *Acta Cryst. B* 24, 23.
Hvoslef, J. (1969). *Acta Cryst. B* 25, 2214.
Interatomic Distances (1958). The Chemical Society of London. Special Publication nr. 11.
Ito, M. & West, R. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2580.
Ito, T., Minobe, M. & Sakurai, T. (1970). *Acta Cryst. B* 26, 1145.
Judson, C.M. & Kilpatrick, M. (1949). *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3110.
Kimura, K. & Kubo, M. (1959). *J. Chem. Phys.* 30, 151.
Kirkwood, J.G. & Westheimer, F.H. (1938). *J. Chem. Phys.* 6, 506.
Klug, H.P. (1965). *Acta Cryst.* 19, 983.
Kulpe, S. & Dähne, S. (1968). *Tetrahedron Letters* 1968, 2591.
Lawrence, J.L. & MacDonald, S.G.G. (1969). *Acta Cryst. B* 25, 1247.
Lee, F.S. & Carpenter, G.B. (1959). *J. Phys. Chem.* 63, 279.
Leonardsen, E. (1965). Privat tryk.
Lide, D.R., Jr. (1962). *Tetrahedron* 17, 125.

- Livingstone, R.L. & Vaughan, G. (1956). *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2711.
- Lundgren, J.-O. & Olovsson, I. (1967 a). *Acta Cryst.* **23**, 966.
- Lundgren, J.-O. & Olovsson, I. (1967 b). *Acta Cryst.* **23**, 971.
- Lundgren, J.-O. & Olovsson, I. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 1068.
- Luzzati, V. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 239.
- Luzzati, V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 157.
- Maahs, G. & Hegenberg, P. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 927.
- Maartmann-Moe, K. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 155.
- Maartmann-Moe, K. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 979.
- Maartmann-Moe, K. (1969). *Acta Cryst. B* **25**, 1452.
- MacDonald, S.G.G. & Alleyne, A.B. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 520.
- Macintyre, W.M. & Werkema, M.S. (1964). *J. Chem. Phys.* **42**, 3563.
- Mathieson, A.M. & Poppleton, B.J. (1968). *Acta Cryst. B* **24**, 1456.
- Matković, B. & Grdenić, D. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 456.
- Maxwell, L.R. & Mosley, V.M. (1940). *J. Chem. Phys.* **8**, 738.
- McCoubrey, J.C. (1955). *Trans. Farad. Soc.* **51**, 743.
- Meyer, H.O. (1924). *Ber. dtsch. chem. Ges.* **57**, 326.
- Michaelis, L. (1913). *Ber. dtsch. chem. Ges.* **46**, 3683.
- Nahringbauer, I. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 956.
- Nietzki, R. (1878). *Ber. dtsch. chem. Ges.* **11**, 2147.
- Nietzki, R. (1882). *Ann. Chem.* **215**, 138.
- Nordman, C.E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 18.
- Olovsson, I. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 1063.
- Park, J.D., Cohen, S. & Lacher, J.R. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2919.
- Pearce, P.J. & Simkins, R.J.J. (1968). *Canad. J. Chem.* **46**, 241.
- Pedersen, T., Larsen, N.W. & Nygaard, L. (1969). *J. Mol. Struct.* **4**, 59.
- Person, W. & Williams, D.G. (1957). *J. Phys. Chem.* **61**, 1017.
- Preisler, P.W., Berger, L. & Hill, E.S. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 326.
- Ricci, J.E. (1948). *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 109.
- Richards, J.P.G. (1961). *Z. Krist.* **116**, 468.
- Richards, R.E. & Smith, J.A.S. (1951). *Trans. Farad. Soc.* **47**, 1261.
- Richardson, G.M. & Cannan, R.K. (1929). *Biochem. J.* **23**, 68.
- Sakurai, T. (1968). *Acta Cryst. B* **24**, 403.
- Sasada, Y. & Nitta, I. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 205.
- Schwartzbach, G. & Lutz, K. (1940). *Helv. Chim. Acta* **23**, 1162.
- Schwartzbach, G. & Suter, H. (1941). *Helv. Chim. Acta* **24**, 617.
- Shimanouchi, H. & Sasada, Y. (1970). *Tetrahedron Letters* **1970**, 2421.
- Shiono, R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 42.
- Shipley, G.G. & Wallwork, S.C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 585.
- Sikka, S.K. & Chidambaram, R. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 107.
- Stability Constants (1964). The Chemical Society of London. Special Publication nr. 17.
- Sunkel, J. & Staude, H. (1968). *Ber. Bunsen Ges.* **72**, 567.
- Sunthakar, S.R. & Jatar, S.K.K. (1938). *J. Indian Inst. Sci.* **21 A**, 189.
- Swanson, H.E. & Fuyat, R.K. (1953). *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*. National Bureau of Standards Circular 539, 2, 42.
- Swanson, H.E. & Fuyat, R.K. (1954). *id.* **3**, 25.
- Taylor, R.C. & Vidale, G.L. (1956). *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5999.
- Thomson, R.H. (1957). *Naturally Occurring Quinones*. London 1957.
- Trotter, J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 86.
- Trueblood, K.N., Goldish, E. & Donohue, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1009.
- Truter, M.R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 318.
- Wallenfels, K. & Draber, W. (1957). *Chem. Ber.* **90**, 2819.
- Wallenfels, K. & Friedrich, K. (1960). *Chem. Ber.* **93**, 3070.
- Wallenfels, K., Bachmann, G., Hofmann, D. & Kern, R. (1965). *Tetrahedron* **21**, 2239.
- Wallenfels, K. & Bachmann, G. (1970). *Privat meddelelse*.
- West, R., Niu, H.Y., Powell, D.L. & Evans, M.V. (1960). *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6204.
- West, R. & Niu, H.Y. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1324.
- West, R., Niu, H.Y. & Ito, M. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2584.
- Westheimer, F.H. (1939). *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1977.
- Williams, J.M. (1967). *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 297.
- Williams, J.M. & Peterson, S.W. (1969). *Acta Cryst. A* **25**, S 113.
- Volmer, A. (1924). *Ann. Chem.* **440**, 200.
- X-Ray (1963). *Crystal Structure Calculation System*. University of Maryland, Computer Science Center, College Park, Maryland.

